ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. F. BONHOEFFER • G. JOOS • K. L. WOLF

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK • KINETIK ELEKTROCHEMIE • EIGENSCHAFTSLEHRE



183. BAND HEFT 4 JANUAR 1939

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

M. Paul, Zur Theorie der realen Gase. (Eingegangen am 29. 11. 38.)

A. Skrabal, A. Zahorka und *K. Weimann*, Zur Hydrolysegeschwindigkeit der Salpetrigsäureester. (Eingegangen am 7. 12. 38.)

Erich Schröer, Die Zersetzung der Deutero-Oxalsäure in schwerem Wasser. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 13. 12. 38.)

Erich Hofer, Zusammenhang zwischen der Löslichkeit von Kristallen und ihrer Größe bei der Abscheidung aus einer Lösung. (Eingegangen am 5. 12. 38.)

C. Bok und *H. Geib*, Über den Wasserstoffaustausch in wässerigen Lösungen von Essigsäure und Acetat. (Eingegangen am 20. 12. 38.)

Ortwin Reitz, Zur Säure- und Basenkatalyse in leichtem und schwerem Wasser. II. Hydrolyse und Deuteriumaustausch von Acetamid und Acetonitril. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 22. 12. 38.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 75 Gratisseparate, weitere 125 Sonderdrucke auf Wunsch gegen besondere Berechnung. Im Interesse des Bestellers ist es notwendig, eine Preisangabe für diese Extrasonderdrucke einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, daß eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen ist es Vorschrift, an den Beginn jeder Arbeit eine Zusammenfassung des Inhaltes und der Ergebnisse in Form eines Autorreferates zu stellen. Die Zusammenfassung am Ende der Arbeit soll wegfallen. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Fortsetzung: 3. Umschlagseite

Die Kinetik der Dithionsäurespaltung.

III. Teil. Der Lösungsmitteleinfluß[1])[2]).

Von

Hellmuth Stamm und **Margot Goehring.**

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Halle.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 29. 10. 38.)

Es wird gezeigt, daß der Zerfall der Dithionsäure durch Zusatz von Alkoholen, Glycerin oder Aceton zur wässerigen Lösung beschleunigt wird. Die dabei auftretenden Lösungsmitteleffekte sind offenbar nicht allein bedingt durch die Änderung der Dielektrizitätekonstante, vielmehr treten für jedes Lösungsmittel spezifische Einflüsse auf. Lediglich für die Berechnung der Größe des kinetischen Aktivitätsfaktors der Brönstedschen Geschwindigkeitsgleichung genügt die Kenntnis der Änderung der Dielektrizitätskonstante ohne Berücksichtigung der spezifischen Eigenschaften des Lösungsmittels.

Eine Reaktion zwischen Ionen sollte in ihrer Geschwindigkeit[3]) von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels abhängig sein. Z. B. ist vorauszusehen, daß eine Umsetzung zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen in einem Lösungsmittel mit niedriger Dielektrizitätskonstante schneller verläuft als in einem Lösungsmittel mit höherer Dielektrizitätskonstante; denn die Bildung des undissoziierten Zwischenproduktes sollte dann beschleunigt werden. Auch ein Gleichgewicht zwischen Ionen und dem undissoziierten Molekül sollte in Richtung des undissoziierten Produktes verschoben werden.

Wir waren im I. und II. Teil[2]) zu der Auffassung gelangt, daß auch die Dithionsäurespaltung eine Reaktion sei, an der entgegengesetzt geladene Ionen beteiligt sind. Es war daher zu erwarten, daß eine Änderung der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen müsse. Außerdem kämen natürlich auch noch spezifische Einflüsse der einzelnen Lösungsmittelzusätze in Frage.

---

[1]) D 3. [2]) I. Teil: Z. physik. Chem. (A) **183** (1938) 89; II. Teil: Z. physik. Chem. (A) **183** (1938) 112. [3]) Wir begnügen uns vorläufig mit dieser summarischen Ausdrucksweise und lassen die Frage nach der Natur des Vorganges offen, der bei einer Umsetzung zwischen Ionen in manchen Fällen meßbar langsam wird.

Der Elektrolyteffekt in Alkohol—Wasser-Gemischen.

Bevor wir die Zerfallsgeschwindigkeit der Dithionsäure in Lösungsmitteln mit verschiedener Dielektrizitätskonstante untersuchten, mußten wir zunächst feststellen, ob die gemessene Reaktion in den betrachteten Lösungsmitteln nicht etwa eine andere sei als in Wasser. Eine Entscheidung darüber kann man leicht treffen, wenn man den Elektrolyteffekt, den man in diesen Lösungsmitteln erhält, vergleicht mit dem nach der Gleichung von Brönsted und La Mer berechneten[1]):

$$\log K = \log K_0 + 2\,\alpha \cdot z_A z_B \cdot \sqrt{J}. \qquad (1)$$

Hierin ist

$$\alpha = 1{\cdot}815 \cdot 10^6 / (D_0 T)^{3/2} \qquad (2)$$

und $2\,\alpha \cdot z_A z_B \cdot \sqrt{J} = F$ der sogenannte kinetische Aktivitätsfaktor.

Es war gezeigt worden[2]), daß die Größe des Salzeinflusses in wässerigen Lösungen sich fast quantitativ aus Gleichung (1) voraussagen läßt. Wenn dies auch bei anderen Lösungsmitteln möglich ist, so kann man annehmen, daß dann auch die gleiche Reaktion stattfindet. Bei der Berechnung des theoretischen Salzeffektes muß man natürlich in den Wert für α jeweils die Dielektrizitätskonstante des betreffenden Mediums einsetzen.

Die Messungen wurden nach der im I. Teil beschriebenen Anordnung ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren mit Ausnahme des *n*-Propylalkohols reinste Reagentien von Merck (pro analysi). Der Propylalkohol war durch Destillation über Natrium gereinigt worden. Die Dielektrizitätskonstanten entnahmen wir den Angaben von Åkerlöf[3]).

In Tabelle 1 sind die Geschwindigkeitskonstanten, die man nach Zusatz von *KCl* zu einer 0·1000 mol. Lösung von Dithionsäure in Äthanol—Wasser-Gemischen erhält, angegeben. Tabelle 2 enthält das Analoge für Methanol—Wasser-Gemische. Die so erhaltenen Werte für K (bei einer Ionenstärke von 0·5110) dividierten wir durch die Zerfallskonstanten der reinen 0·1000 mol. Dithionsäure in den entsprechenden Wasser—Alkohol-Gemischen bei 60° C (vgl. Tabelle 5 und 6). In Tabelle 3 sind die so gemessenen Salzeffekte mit den nach Gleichung (1) berechneten verglichen.

---

[1]) Eine ausführliche Diskussion der Gleichung vgl. I. Teil. [2]) Vgl. den I. und den II. Teil, loc. cit. [3]) G. Åkerlöf, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 4125.

Tabelle 1. Zerfallsgeschwindigkeit einer 0·1000 mol. Dithionsäurelösung in Äthanol—Wasser-Gemischen bei einem Zusatz von 0·2110 Mol KCl im Liter. $T = 333{\cdot}2 \pm 0{\cdot}1°$ K. $\sqrt{J} = 0{\cdot}715$.

Äthanol %	D	K[1]) (Mittelwert)	Einzel-bestimmungen	$-\log K$
8·04	62·45	$0{\cdot}233 \cdot 10^{-3} \pm 0{\cdot}011 \cdot 10^{-3}$	5	3·633
11·31	60·80	$0{\cdot}251 \cdot 10^{-3} \pm 0{\cdot}002 \cdot 10^{-3}$	5	3·600
12·95	59·95	$0{\cdot}258 \cdot 10^{-3} \pm 0{\cdot}004 \cdot 10^{-3}$	5	3·588
14·60	59·20	$0{\cdot}262 \cdot 10^{-3} \pm 0{\cdot}005 \cdot 10^{-3}$	3	3·582

Tabelle 2. Zerfallsgeschwindigkeit einer 0·1000 mol. Dithionsäurelösung in Methanol—Wasser-Gemischen bei einem Zusatz von 0·2110 Mol KCl im Liter. $T = 333{\cdot}2 \pm 0{\cdot}1°$ K. $\sqrt{J} = 0{\cdot}715$.

Methanol %	D	K[1]) (Mittelwert)	Einzel-bestimmungen	$-\log K$
3·14	65·25	$0{\cdot}217 \cdot 10^{-3} \pm 0{\cdot}002 \cdot 10^{-3}$	5	3·663
8·10	63·25	$0{\cdot}227 \cdot 10^{-3} \pm 0{\cdot}004 \cdot 10^{-3}$	5	3·644
11·38	61·75	$0{\cdot}263 \cdot 10^{-3} \pm 0{\cdot}003 \cdot 10^{-3}$	5	3·580
14·68	60·45	$0{\cdot}312 \cdot 10^{-3} \pm 0{\cdot}003 \cdot 10^{-3}$	5	3·506
16·36	59·75	$0{\cdot}315 \cdot 10^{-3} \pm 0{\cdot}004 \cdot 10^{-3}$	5	3·502

Tabelle 3. Salzeffekt bei der Dithionsäurespaltung in Wasser—Alkohol-Gemischen bei $T = 333{\cdot}2°$ K.

Zusammensetzung des Lösungsmittels	$\log K_{0\cdot300}/K_{0\cdot511}$ gem.	ber.	Abweichung
8·04 Äthanol	0·200	0·202	−0·002
11·31 „	0·203	0·211	−0·008
12·95 „	0·209	0·215	−0·006
14·60 „	0·221	0·219	+0·002
3·14 Methanol	0·176	0·189	−0·013
8·10 „	0·232	0·201	+0·031
11·38 „	0·245	0·207	+0·038
14·68 „	0·222	0·213	+0·009
16·36 „	0·221	0·216	+0·005

Die Abweichungen zwischen berechnetem und gefundenem Salzeffekt sind also für Alkohol—Wasser-Gemische gering, sie bewegen sich in der gleichen Größenordnung und Richtung, wie die Abweichungen zwischen berechnetem und gemessenem Salzeffekt in wässerigen Lösungen bei den gleichen Ionenstärken[2]).

Auch eine wässerige acetonhaltige 0·1000 mol. Dithionsäure zerfällt nach einem Zusatz von KCl um etwa den gleichen Betrag langsamer, der nach Gleichung (9) zu erwarten ist (Tabelle 4).

[1]) Zur Berechnung von K vgl. I. Teil, Gleichung (11). [2]) Vgl. I. Teil, Fig. 1.

Tabelle 4. Einfluß eines Zusatzes von 0·1399 Mol KCl im Liter auf die Zerfallsgeschwindigkeit einer 0·1000 mol. Dithionsäure in einer Lösung, die 3·92% Aceton enthielt. $D = 64·8$. $T = 333·2 \pm 0·1°$ K.

KCl-Menge	K[1]) (Mittelwert)	Einzel-bestimmungen	— log K
0·0000 Mol/l	$0·290 \cdot 10^{-3} \pm 0·013 \cdot 10^{-3}$	4	3·538
0·1399 Mol/l	$0·225 \cdot 10^{-3} \pm 0·021 \cdot 10^{-3}$	5	3·648

Einem berechneten Salzeffekt von 0·066 steht hier ein gefundener von 0·110 gegenüber.

Zu den Versuchen in Aceton ist zu bemerken, daß dabei die Reaktionsgeschwindigkeit nicht wie üblich durch Titration des Sulfits verfolgt werden konnte, da Aceton mit Jodlösung langsam reagiert. Wir bestimmten deshalb nach der Oxydation des SO_2 das in den Lösungen vorhandene Sulfat als $BaSO_4$ gewichtsanalytisch. Die Dielektrizitätskonstante der acetonhaltigen Lösungen extrapolierten wir aus den für 50° und 40° C erhaltenen Werten von ÅKERLÖF[2]).

Aus den Versuchen ergibt sich, daß für die Größe des kinetischen Aktivitätsfaktors der BRÖNSTEDschen Gleichung (1) spezifische Eigenschaften des Lösungsmittels nur eine sehr geringe Rolle spielen gegenüber dem Einfluß der Dielektrizitätskonstante[3]).

Der Lösungsmitteleffekt verschiedener organischer Substanzen.

Wir maßen die Zerfallsgeschwindigkeit von 0·1 mol. Dithionsäure bei verschiedenen Temperaturen in Äthanol—Wasser-Gemischen (Tabelle 5), sowie in Methanol—Wasser- (Tabelle 6) und in n-Propanol—Wasser-Gemischen (Tabelle 7).

Tabelle 5. Zerfallsgeschwindigkeit einer 0·1 mol. Dithionsäure in Äthanol—Wasser-Gemischen.

Äthanol %	D[2])	K[1]) (Mittelwert)	Einzel-bestimmungen	— log K
		$T = 303·2 \pm 0·05°$ K.		
33·2	57·69	$0·994 \cdot 10^{-5} \pm 0·045 \cdot 10^{-5}$	5	5·003
24·4	62·97	$0·887 \cdot 10^{-5} \pm 0·031 \cdot 10^{-5}$	3	5·052
16·2	67·72	$0·725 \cdot 10^{-5} \pm 0·029 \cdot 10^{-5}$	4	5·140

[1]) Zur Berechnung von K vgl. I. Teil, Gleichung (11). [2]) G. ÅKERLÖF, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 4125. [3]) Dies ist in guter Übereinstimmung damit, daß, wie J. N. BRÖNSTED und J. W. WILLIAMS, J. Amer. chem. Soc. **50**

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Äthanol %	D[1])	K[2]) (Mittelwert)	Einzelbestimmungen	$-\log K$
		$T = 313{\cdot}2 \pm 0{\cdot}05°$ K.		
32·2	55·50	$0{\cdot}400 \cdot 10^{-4} \pm 0{\cdot}004 \cdot 10^{-4}$	6	4·398
		$T = 333{\cdot}2 \pm 0{\cdot}1°$ K.		
33·2	49·75	$0{\cdot}910 \cdot 10^{-3} \pm 0{\cdot}036 \cdot 10^{-3}$	4	3·041
24·4	54·28	$0{\cdot}678 \cdot 10^{-3} \pm 0{\cdot}040 \cdot 10^{-3}$	5	3·169
21·7	55·50	$0{\cdot}525 \cdot 10^{-3} \pm 0{\cdot}011 \cdot 10^{-3}$	5	3·280
19·36	56·75	$0{\cdot}516 \cdot 10^{-3} \pm 0{\cdot}009 \cdot 10^{-3}$	5	3·287
16·2	58·30	$0{\cdot}530 \cdot 10^{-3} \pm 0{\cdot}026 \cdot 10^{-3}$	5	3·276
14·60	59·20	$0{\cdot}435 \cdot 10^{-3} \pm 0{\cdot}005 \cdot 10^{-3}$	5	3·361
14·11	59·40	$0{\cdot}444 \cdot 10^{-3} \pm 0{\cdot}009 \cdot 10^{-3}$	5	3·353
12·95	59·95	$0{\cdot}418 \cdot 10^{-3} \pm 0{\cdot}003 \cdot 10^{-3}$	5	3·379
11·60	60·70	$0{\cdot}400 \cdot 10^{-3} \pm 0{\cdot}007 \cdot 10^{-3}$	4	3·398
11·31	60·80	$0{\cdot}401 \cdot 10^{-3} \pm 0{\cdot}002 \cdot 10^{-3}$	5	3·397
8·04	62·45	$0{\cdot}372 \cdot 10^{-3} \pm 0{\cdot}011 \cdot 10^{-3}$	4	3·430
		$T = 353{\cdot}2 \pm 0{\cdot}1°$ K.		
33·2	44·30	$0{\cdot}112 \cdot 10^{-1} \pm 0{\cdot}001 \cdot 10^{-1}$	4	1·951
24·4	48·60	$0{\cdot}870 \cdot 10^{-2} \pm 0{\cdot}022 \cdot 10^{-2}$	3	2·060
16·2	52·75	$0{\cdot}666 \cdot 10^{-2} \pm 0{\cdot}012 \cdot 10^{-2}$	3	2·177
10·4	55·50	$0{\cdot}527 \cdot 10^{-2} \pm 0{\cdot}003 \cdot 10^{-2}$	5	2·278
		$T = 373{\cdot}2 \pm 0{\cdot}01°$ K.		
33·2	43·20	$1{\cdot}030 \cdot 10^{-1} \pm 0{\cdot}006 \cdot 10^{-1}$	5	0·987
24·4	47·24	$0{\cdot}871 \cdot 10^{-1} \pm 0{\cdot}010 \cdot 10^{-1}$	4	1·060
16·2	50·99	$0{\cdot}655 \cdot 10^{-1} \pm 0{\cdot}009 \cdot 10^{-1}$	7	1·184

Tabelle 6. Zerfallsgeschwindigkeit einer 0·1 mol. Dithionsäure in Methanol—Wasser-Gemischen.

Methanol %	D[1])	K[2]) (Mittelwert)	Einzelbestimmungen	$-\log K$
		$T = 303{\cdot}2 \pm 0{\cdot}05°$ K.		
45·60	55·50	$0{\cdot}327 \cdot 10^{-4} \pm 0{\cdot}005 \cdot 10^{-4}$	5	4·485
		$T = 313{\cdot}2 \pm 0{\cdot}05°$ K.		
38·6	55·50	$0{\cdot}932 \cdot 10^{-4} \pm 0{\cdot}006 \cdot 10^{-4}$	6	4·031
		$T = 333{\cdot}2 \pm 0{\cdot}1°$ K.		
26·00	55·50	$0{\cdot}905 \cdot 10^{-3} \pm 0{\cdot}017 \cdot 10^{-3}$	5	3·043
16·36	59·75	$0{\cdot}524 \cdot 10^{-3} \pm 0{\cdot}007 \cdot 10^{-3}$	5	3·281
14·68	60·45	$0{\cdot}520 \cdot 10^{-3} \pm 0{\cdot}007 \cdot 10^{-3}$	5	3·284
11·38	61·75	$0{\cdot}462 \cdot 10^{-3} \pm 0{\cdot}009 \cdot 10^{-3}$	5	3·335
8·10	63·25	$0{\cdot}387 \cdot 10^{-3} \pm 0{\cdot}015 \cdot 10^{-3}$	5	3·412
3·14	65·25	$0{\cdot}326 \cdot 10^{-3} \pm 0{\cdot}004 \cdot 10^{-3}$	5	3·487

(1920) 1338, und PH. GROSS, P. KUZMANY und M. WALD, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 2692, gezeigt haben, die Aktivitätskoeffizienten der Ionen in Lösungsmitteln mit nicht zu kleiner Dielektrizitätskonstante annähernd dem Gesetz von DEBYE-HÜCKEL folgen.

[1]) G. ÅKERLÖF, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 4125. [2]) Zur Berechnung von K vgl. I. Teil, Gleichung (11).

Bei allen betrachteten Alkoholkonzentrationen und bei allen Reaktionstemperaturen bewirkte der Zusatz von Alkohol eine erhebliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber der Geschwindigkeit in rein wässeriger Lösung[1]). Die Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit ist aber nicht proportional der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. Der Lösungsmitteleinfluß ist vielmehr sehr stark abhängig von der Natur des zugesetzten Alkohols. Dieser spezifische Einfluß ist sogar so groß, daß die Wirkung der Dielektrizitätskonstante dagegen zurücktritt. Nur so ist es ja zu erklären, daß die Geschwindigkeitskonstante einer Lösung, die Methanol enthält, und eine Dielektrizitätskonstante von 55·5 bei 60° C besitzt, mehr als doppelt so groß ist, wie die bei der gleichen Temperatur und der gleichen Dielektrizitätskonstante in propanolhaltiger Lösung gemessene Konstante.

Tabelle 7. Zerfallsgeschwindigkeit einer 0·1 mol. Dithionsäure in *n*-Propanol—Wasser-Gemischen. $T = 333{\cdot}2 \pm 0{\cdot}1°$ K.

n-Propanol %	D[2])	K[3]) (Mittelwert)	Einzel-bestimmungen	$-\log K$
30·40	45·85	$0{\cdot}580 \cdot 10^{-3} \pm 0{\cdot}004 \cdot 10^{-3}$	3	3·237
19·95	54·75	$0{\cdot}439 \cdot 10^{-3} \pm 0{\cdot}006 \cdot 10^{-3}$	3	3·357
18·40	55·50	$0{\cdot}403 \cdot 10^{-3} \pm 0{\cdot}005 \cdot 10^{-3}$	5	3·395
10·46	57·15	$0{\cdot}376 \cdot 10^{-3} \pm 0{\cdot}008 \cdot 10^{-3}$	2	3·425

Geschwindigkeitsmessungen an Lösungen, die Aceton (Tabelle 8) oder Glycerin (Tabelle 9) enthalten, vervollständigen das bei den alkoholhaltigen Lösungen gewonnene Bild.

Tabelle 8. Zerfallsgeschwindigkeit einer 0·1 mol. Dithionsäure in Aceton—Wasser-Gemischen. $T = 333{\cdot}2 \pm 0{\cdot}1°$ K.

Aceton %	D	K[3]) (Mittelwert)	Einzel-bestimmungen	$-\log K$
33·00	49·96	$0{\cdot}799 \cdot 10^{-3} \pm 0{\cdot}009 \cdot 10^{-3}$	5	3·097
15·90	58·9	$0{\cdot}351 \cdot 10^{-3} \pm 0{\cdot}011 \cdot 10^{-3}$	5	3·455
8·03	62·9	$0{\cdot}294 \cdot 10^{-3} \pm 0{\cdot}021 \cdot 10^{-3}$	4	3·532
3·92	64·8	$0{\cdot}290 \cdot 10^{-3} \pm 0{\cdot}013 \cdot 10^{-3}$	4	3·538
3·29	65·06	$0{\cdot}292 \cdot 10^{-3} \pm 0{\cdot}007 \cdot 10^{-3}$	5	3·535
0·80	66·18	$0{\cdot}272 \cdot 10^{-3} \pm 0{\cdot}014 \cdot 10^{-3}$	5	3·565

[1]) Vgl. I. Teil, Tabelle 16. [2]) G. Åkerlöf, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 4125. [3]) Zur Berechnung von K vgl. I. Teil, Gleichung (11).

Tabelle 9. Zerfallsgeschwindigkeit einer 0·1 mol. Dithionsäure in Glycerin—Wasser-Gemischen.

Glycerin %	D[1]	K[2] (Mittelwert)	Einzelbestimmungen	$-\log K$
		$T = 333·2 \pm 0·1°$ K.		
47·32	54·3	$1·037 \cdot 10^{-3} \pm 0·060 \cdot 10^{-3}$	4	2·984
42·6	55·5	$0·898 \cdot 10^{-3} \pm 0·006 \cdot 10^{-3}$	5	3·047
12·42	63·4	$0·350 \cdot 10^{-3} \pm 0·002 \cdot 10^{-3}$	5	3·456
7·80	64·6	$0·302 \cdot 10^{-3} \pm 0·012 \cdot 10^{-3}$	5	3·520
		$T = 353·2 \pm 0·1°$ K.		
21·6	55·5	$0·636 \cdot 10^{-2} \pm 0·009 \cdot 10^{-2}$	5	2·196

Besonders deutlich sieht man die starken spezifischen Lösungsmitteleinflüsse aus Fig. 1.

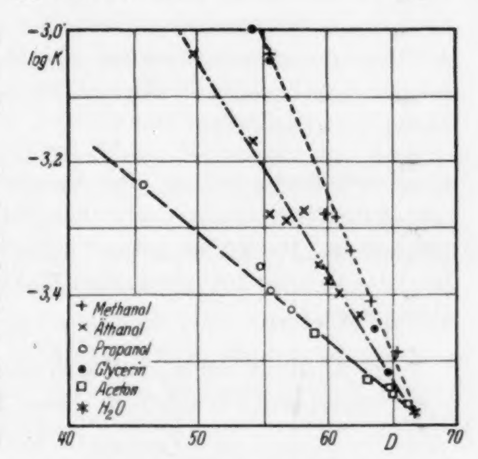


Fig. 1. Abhängigkeit der Zerfallskonstante einer 0·1000 mol. Dithionsäure von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels bei $T = 333·2°$ K.

Einen spezifischen Lösungsmitteleinfluß auf die Geschwindigkeit einer Ionenreaktion fand auch KISS[3]) bei der Reaktion zwischen Ferri- und Jodionen. WARNER und WARRICK[4]) und SVIRBELY und WARNER[5]) bzw. LANDER und SVIRBELY[6]) maßen mit dem gleichen Ergebnis die Geschwindigkeit der Harnstoffbildung in Alkohol- und Dioxan—Wasser-Gemischen. Auch bei dieser Reaktion hat man es, wie WARNER und STITT zeigen konnten[7]), mit einer Reaktion zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen zu tun.

Worauf der verschiedene Einfluß der Lösungsmittel zurückzuführen ist, ist bis jetzt nicht zu entscheiden. WARNER und WARRICK[4]) nehmen einen Aussalzeffekt an, der bewirkt, daß in der Nähe der

[1]) G. ÅKERLÖF, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 4125. [2]) Zur Berechnung von K vgl. I. Teil, Gleichung (11). [3]) Á. v. KISS, Z. anorg. allg. Chem. **206** (1932) 196. [4]) J. C. WARNER und L. WARRICK, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 1491. [5]) W. J. SVIRBELY und J. C. WARNER, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 1883. [6]) J. LANDER und W. J. SVIRBELY, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 1613. [7]) J. C. WARNER und F. B. STITT, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 4807.

Ionen eine größere Dielektrizitätskonstante herrscht als im Durchschnitt der Lösung. Dagegen scheint uns zu sprechen, daß eine Erhöhung der Ionenstärke der Lösung den Unterschied des Einflusses von z. B. Methanol und Äthanol nicht verändert; ob allerdings unsere Messungen genau genug sind, um die zu erwartenden Unterschiede erkennen zu lassen, mag dahin gestellt sein. Es sei noch erwähnt, daß WARNER und WARRICK[1]) finden, daß Methanol die Harnstoffbildung am meisten beschleunigt, dann folgt Äthanol, dann Propanol. Die gleiche Reihenfolge des Lösungsmitteleinflusses haben auch wir gefunden. Diese Tatsache macht es wahrscheinlich, daß es bei besserer Kenntnis des Einflusses von organischen Lösungsmitteln auf Ionenreaktionen und bei Berücksichtigung aller Eigenschaften solcher Lösungsmittel—Wasser-Gemische gelingen müßte, die Gleichung von BRÖNSTED

$$v = K_0 \cdot c_A c_B \cdot F \tag{3}$$

so zu erweitern, daß sie eine Vorausberechnung auch des Lösungsmitteleffektes gestattet, wie dies für den Neutralsalzeffekt bereits möglich ist. BRÖNSTED selbst[2]) zerlegt K_0 in einen von der Reaktion (und der Temperatur) abhängigen Faktor k_R und in einen vom Medium abhängigen k_M:

$$v = k_R k_M \cdot c_A c_B \cdot F. \tag{4}$$

Ein Ausdruck für k_M läßt sich aus der Geschwindigkeitsgleichung von CHRISTIANSEN[3]) ableiten. Diese heißt[4]):

$$v = k_R \cdot c_A c_B \cdot e^{-z_A z_B \cdot \varepsilon^2 \cdot e^{-\varkappa r}/DkTr}. \tag{5}$$

Wenn $\varkappa r \ll 1$ ist, so gilt:

$$\log K = \log k_R - z_A z_B \varepsilon^2 \cdot 0{\cdot}4343/DkTr + z_A z_B \varepsilon^2 \cdot \varkappa \cdot 0{\cdot}4343/DkT. \tag{6}$$

r bedeutet nach CHRISTIANSEN[3]) den Abstand zwischen den zwei Mittelpunkten der Ladung im Reaktionsaugenblick und ist von der Größenordnung 10^{-8} cm. Der letzte Summand der Gleichung (6) ist gleich dem Logarithmus des kinetischen Aktivitätskoeffizienten

$$F = f_A f_B / f_X \tag{7}$$

aus der Gleichung von BRÖNSTED (1), wenn man in dieser für die Aktivitätskoeffizienten der reagierenden Ionen das Grenzgesetz von DEBYE-HÜCKEL[4])[5])

$$\log f_i = \frac{-\varepsilon^2 \cdot z_i^2 \cdot \varkappa}{2 D_0 k T} \cdot 0{\cdot}4343 \tag{8}$$

---

[1]) J. C. WARNER und L. WARRICK, loc. cit. [2]) J. N. BRÖNSTED, Z. physik. Chem. **115** (1925) 337. [3]) J. A. CHRISTIANSEN, Z. physik. Chem. **113** (1924) 35. [4]) Die Bedeutung der einzelnen Symbole vgl. im I. Teil. [5]) P. DEBYE und E. HÜCKEL, Physik. Z. **24** (1923) 185.

einsetzt. Zu einem Gleichung (6) analogen Ausdruck für die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Dielektrizitätskonstante kommt auch SCATCHARD[1]), der seine Theorie aus der statistischen Mechanik ableitet.

Ändert man bei gleichbleibender Ionenstärke und Temperatur die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, so sollte nach Gleichung (6) eine Erhöhung der Dielektrizitätskonstante eine Erniedrigung der Geschwindigkeitskonstante bewirken, wenn z_A und z_B verschiedene Vorzeichen haben. Eine Erniedrigung der Dielektrizitätskonstante würde dann eine Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante verursachen. Qualitativ stimmen unsere Versuchsergebnisse mit dem überein, was man nach Gleichung (6) erwarten kann. Das Gleiche gilt auch von den Messungen der Geschwindigkeit der Reaktion zwischen NH_4- und NCO-Ionen in Alkohol- und Dioxan—Wasser-Gemischen[2]), sowie von den oben erwähnten Messungen von KISS[3]). Quantitativ ist die Gleichung von CHRISTIANSEN nicht auf unseren Fall anzuwenden, da sie in der Form (6) nur für sehr kleine Ionenstärken gilt, bei denen $\varkappa \cdot r \ll 1$ wird, vor allem aber auch deshalb, weil sie nur die Dielektrizitätskonstantenänderung in Rechnung stellt, nicht aber spezifische Lösungsmitteleinflüsse. Die Konstante k_M der Gleichung (4) müßte vielmehr nochmals zerlegt werden in eine von der Dielektrizitätskonstante und eine von den spezifischen Eigenschaften des Lösungsmittels abhängige Größe.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die freundliche Gewährung einer Sachbeihilfe.

---

[1]) G. SCATCHARD, Chem. Rev. **10** (1932) 229. [2]) J. C. WARNER und L. WARRICK, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 1491. W. J. SVIRBELY und J. C. WARNER, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 1883. J. LANDER und W. J. SVIRBELY, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 1613. [3]) Á. v. KISS, Z. anorg. allg. Chem. **206** (1932) 196.

Kinetische Betrachtung des elektrolytischen Dissoziationsgleichgewichts.

Von

Georg-Maria Schwab.

(Eingegangen am 5. 11. 38.)

Die Lage der elektrolytischen Dissoziationsgleichgewichte wird mit reaktionskinetischen Annahmen über die Absolutgeschwindigkeiten von Hin- und Rückreaktion verglichen. Als wahrscheinlichste Annahme ergibt sich, daß beide Vorgänge über den Zwischenzustand einer energiereichen Quasimolekel verlaufen, die als ein teilweise dehydratisiertes Ionenpaar angesprochen wird.

Es besteht, wie schon öfter bemerkt wurde[1]), ein roher Zusammenhang zwischen den Dissoziationswärmen Q und den Dissoziations-Gleichgewichtskonstanten K wässeriger schwacher ein-einwertiger Elektrolyte. Soweit nach Landolt-Börnstein-Roth-Scheel Dissoziationskonstanten bei 25° und Dissoziationswärmen bei derselben Temperatur gemessen sind, ordnen sie sich für die Säuren mit einer Streuung von ± 4, für die Basen sogar nur von ± 2 im $\log K$ um eine Grade an, die der Beziehung:

$$\log K = -\frac{Q}{2{\cdot}3\,RT} - 3.$$

entspricht, wenn K in Liter/Mol gemessen wird. (Die Abweichungen beruhen natürlich auf der Vernachlässigung der Glieder der spezifischen Wärmen und auf der Verschiedenheit der chemischen Konstanten.) Auch das Wasser selbst fügt sich dieser Beziehung mit $Q = 13{\cdot}7$ kcal und

$$K = \frac{(H_3O^+)(OH^-)}{(H_4O_2)} = 10^{-15{\cdot}5}$$

ziemlich ein.

Bei dynamischer Auffassung des Gleichgewichtes bedeutet diese Beziehung eine Aussage über das Verhältnis der an sich nicht meßbaren Geschwindigkeiten der Dissoziation und Rekombination. So bemerkt Moelwyn-Hughes[2]), daß demnach die Ionen des Wassers sich $4 \cdot 10^{15}$mal rascher vereinigen als trennen. Die quantitative Durchführung dieser Betrachtung mit den heutigen Erfahrungen der Reaktionskinetik stößt aber zunächst auf einen merkwürdigen Wider-

[1]) Siehe z. B. K. Fajans, Naturwiss. **9** (1921) 729. [2]) E. A. Moelwyn-Hughes, Chemical Kinetics of Reactions in Solution. Oxford **1933**. S. 122f.

spruch: Setzt man nämlich die Dissoziation als monomolekulare Reaktion an mit

$$k_1 = \nu_1 \cdot e^{-q_1/RT}$$

und die Rekombination als bimolekulare Reaktion mit

$$k_2 = Z_2 \cdot e^{-q_2/RT},$$

so wird mit

$$Q = q_1 - q_2$$

die Gleichgewichtskonstante

$$K = k_1/k_2 = \nu_1/Z_2 \cdot e^{-Q/RT}$$

oder

$$\log K = -Q/2 \cdot 3\,RT - \log Z_2/\nu_1.$$

Z_2, die Stoßzahl, hat dabei nach der Erfahrung und gaskinetischen Ansätzen die Größenordnung 10^{11} Liter·Mol^{-1}·sec^{-1} und ν_1 diejenige einer Schwingungsfrequenz von 10^{14} sec^{-1}. Denn nach FRANCK, KUHN und ROLLEFSON[1]) ist zu erwarten, daß eine Ionenmolekel bei in bezug auf die Elektronen adiabatischer (das ist thermischer) Zufuhr von Schwingungsenergie im Betrage der Dissoziationswärme in zwei Ionen dissoziiert, was Zerfall der mit dieser Energie angeregten Molekel innerhalb einer Schwingung von 10^{-14} sec bedeutet. Damit wird aber die chemische Konstante, kinetisch abgeschätzt, zu: $14 - 11 = +3$ statt empirisch -3. Mit anderen Worten: die Dissoziation der wässerigen Elektrolyte ist 10^6mal geringer, als sie nach dieser Überlegung sein sollte.

MOELWYN-HUGHES (loc. cit.) bemerkt: „Wenn wir der angeregten Wassermolekel eine durchschnittliche Lebensdauer von 10^{-13} sec zuschreiben, so sieht man, daß die Geschwindigkeit der Vereinigung der Ionen unmeßbar groß wird. Tatsächlich werden wahre Ionengleichgewichte auch fast augenblicklich eingestellt.“ Dazu ist nun zu sagen, daß die Stoßzahl dieser Vereinigung sich unter diesen Annahmen auf den unmöglich hohen Wert von $10^{18 \cdot 5}$ stellen würde.

Die Schwierigkeit löst sich in keiner Weise, wenn wir eine zusätzliche Aktivierungswärme beliebiger Höhe voraussetzen, da diese Dissoziation und Wiedervereinigung in gleichem Maße verlangsamt. Ebenso wird durch die Annahme einer größeren Anzahl von Freiheitsgraden der Aktivierung das Mißverhältnis eher ärger.

Eine so kurze Lebensdauer, wie oben, kann also den aktivierten Molekeln nicht zugeschrieben werden. Der Widerspruch löst sich, zunächst formal, wenn man statt der sofortigen Dissoziation nach Aufnahme der Schwingungsenergie ein ihr vorgelagertes und von ihr nur

---

[1]) J. FRANCK, H. KUHN und G. K. ROLLEFSON, Z. Physik **43** (1927) 155.

wenig gestörtes Aktivierungsgleichgewicht, also den LINDEMANN-HINSHELWOODschen Mechanismus, voraussetzt. Analog ist dann die Ionenvereinigung über eine instabile Quasimolekel zu führen. Beide Zwischenzustände müssen wegen der mikroskopischen Reversibilität identisch sein. Der Reaktionsmechanismus wird dann in Analogie zu bekannten Gasreaktionen für die Bruttoreaktion

$$AB \rightleftarrows A^+ + B^-$$

im Medium M der folgende:

Dissoziation:

1. $AB + M \xrightarrow{k_1} AB^* + M$ (Stoßaktivierung)
2. $AB^* \xrightarrow{k_2} A^+ + B^-$ (spontane Dissoziation)
4. $AB^* + M \xrightarrow{k_4} AB + M$ (Desaktivierung durch Stöße).

Rekombination:

3. $A^+ + B^- \xrightarrow{k_3} AB^*$ (Bildung der Quasimolekel)
4. $AB^* + M \xrightarrow{k_4} AB + M$ (Stabilisierung der Quasimolekel)
2. $AB^* \xrightarrow{k_2} A^+ + B^-$ (Rückzerfall der Quasimolekel).

Man erhält so nach dem Ansatz für eine umkehrbare Reaktion für die Dissoziationsgeschwindigkeit:

$$\frac{d(A^+)}{dt} = \frac{k_1 k_2 (AB)(M) - k_3 k_4 (A^+)(B^-)(M)}{k_2 + k_4 (M)},$$

und im Gleichgewicht, wo dieser Ausdruck zu Null wird:

$$K = \frac{k_1 k_2}{k_3 k_4}.$$

Für die einzelnen Konstanten ist zu setzen:

$$k_1 = Z \cdot e^{-q_1/RT} \qquad k_3 = Z \cdot e^{-q_3/RT}$$

$$k_2 = 1/\tau_2 \qquad k_4 = Z.$$

Das q_3 hat dabei die Bedeutung des vorherigen q_2, τ_2 ist die mittlere Lebensdauer der angeregten Molekel, Z die bimolekulare Stoßzahl. Es wird angenommen, daß die Desaktivierung k_4 bei jedem Stoß erfolgt. Wir bekommen so:

$$K = \frac{1}{\tau_2 Z} \cdot e^{-(q_1 - q_3)/RT} = \frac{1}{\tau_2 Z} \cdot e^{-Q/RT},$$

oder:

$$\log K = -Q/2 \cdot 3\ RT - \log \tau_2 \cdot Z.$$

Das Versuchsergebnis ist $\log \tau_2 Z = +3$, und mit $Z = 10^{11}$ folgt so:

$$\tau_2 = 10^{-8} \text{ sec}$$ [1].

[1]) Statt einer spontanen Dissoziation mit der Konstanten erster Ordnung $1/\tau_2$ könnte man auch an eine Wasseranlagerung durch Zusammenstoß mit einer Kon-

Wir erhalten also bemerkenswerterweise für die Lebensdauer des angeregten Zustandes die auch sonst für aktive Zwischenzustände meist auftretende plausible Größenordnung von 10^{-8} sec. Die oben bemerkte Erscheinung, daß die Dissoziation 6 Zehnerpotenzen geringer ist, als zunächst kinetisch erwartet wurde, beruht also darauf, daß die Molekeln nach Aufnahme der notwendigen Schwingungsenergie keineswegs bei der nächsten Elongation zerfallen, sondern meist $\left(\frac{k_2}{k_4(M)} = \frac{1}{5000}\right)$ vorher durch Stoß desaktiviert werden.

Trotz dieser Verlangsamung der Dissoziation bleibt doch die empirische Forderung der augenblicklichen Gleichgewichtseinstellung erfüllt: Wenn man keine zusätzliche Aktivierungswärme annimmt, also $q_1 = Q$ und $q_3 = 0$, so wird die Zeit, in der undissoziiertes Wasser sein Gleichgewicht halb eingestellt hätte, durch Integration unserer Geschwindigkeitsgleichung zu $2 \cdot 10^{-5}$ sec gefunden.

Modellmäßig gesehen hängt die kinetisch postulierte langlebige Quasimolekel vermutlich mit der Hydratation der Ionen zusammen. Nach Stoßaktivierung mit einer Energie q_1, die größer ist als die Wärme Q, entsteht zunächst ein unvollkommen hydratisiertes Ionenpaar. Dieses kehrt meist in den Ausgangszustand zurück, und nur, wenn es 10^{-8} sec überlebt hat, gelingt es dem Wasser, sich dazwischen zu schieben, wobei eine Teilhydratationswärme q_3 wieder frei wird. Umgekehrt muß diese als zusätzliche Aktivierungswärme für die Dissoziation aufgebracht werden, um beim Stoß Wasser zwischen den Ladungen zu entfernen. Der Wert von q_3 läßt sich schließlich noch in Grenzen einschließen. Für die Trennung der Ionen ohne jede Hydratation und auf großen Abstand wäre eine Energie $q_1 = e^2/r$ (e = Elementarladung, r = Abstand in der Molekel) von der Größenordnung 100 kcal erforderlich, was für q_3 rund 80 bis 90 kcal bedeuten würde; dann wäre aber die Halbwertszeit der Gleichgewichtseinstellung des Wassers bereits 10^{50} Jahre. Höchstens ein $q_3 = 4$ kcal, also $q_1 = 18$ kcal, ist mit der momentanen Einstellung (Halbwertszeit $^1/_{100}$ sec) eben noch verträglich. Es muß also bei der primären Aktivierung der Dissoziation der erforderliche Abstand gering oder schon Energie aus der Hydratation verfügbar sein.

stanten erster Ordnung $Z \cdot e^{-q_2/RT}(M)$ denken, wobei dann für alle Elektrolyte $q_2 = 6{\cdot}5$ kcal sein müßte. Aber abgesehen von dieser unwahrscheinlichen Universalität möchten wir gerade die Übereinstimmung des r_2 mit sonst bekannten Daten für diese Größe betonen.

Für nichtwässerige Elektrolyte liegen die Verhältnisse ganz ähnlich. Sie haben meist Dissoziationskonstanten in der Größenordnung 10^{-3} und Dissoziationswärmen um 1 kcal, liegen also höchstens um soviel von der Geraden für wässerige Elektrolyte entfernt, wie der WALDENschen Beziehung[1]) zur Dielektrizitätskonstante D, nämlich $K \sim D^3$, entspricht.

Die vorstehenden Überlegungen sind natürlich mit starken Idealisierungen behaftet, besonders was die Behandlung des Lösungsmittels als inertes Gas M betrifft. Doch dürfte der Kernpunkt, die Beseitigung einer Diskrepanz von 6 Zehnerpotenzen, außerhalb dieser Ungenauigkeiten liegen.

---

[1]) P. WALDEN, Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen. Leipzig 1924. S. 340ff.

München, Chemisches Laboratorium der Universität.

November 1938.

Die Chemie in flüssigem Schwefeldioxyd.

9. Mitteilung. Über das elektrische Leitvermögen und die Dissoziation der in verflüssigtem Schwefeldioxyd gelösten Stoffe.

Von

Gerhart Jander und Heinz Mesech.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 10. 38.)

Nach einer kurzen Darlegung der Grundlagen für die Chemie der in verflüssigtem Schwefeldioxyd gelösten Substanzen wird das elektrische Leitvermögen und die Dissoziation gelöster Elektrolyte im allgemeinen und im speziellen abgehandelt.

Der Einfluß der Konzentration wird untersucht und es wird in Übereinstimmung mit den bereits vorhandenen Befunden festgestellt, daß die Grenzleitfähigkeiten von Schwefeldioxydlösungen erst bei außerordentlich weitgehender Verdünnung erreicht werden und daß offenbar das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz auch bei stärkeren Elektrolyten Gültigkeit hat, aber erst von etwa $V > 8000$ an. Das Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen hat auch in unendlich verdünnten Schwefeldioxydlösungen Gültigkeit. Die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen nehmen in verflüssigtem Schwefeldioxyd in folgenden Reihen zu: $SCN^- < Br^- < J^-$; $ClO_4^- < Cl^-$; $[N(CH_3)_4]^+ < K^+ < (NH_4)^+ < Rb^+$. Die Dissoziation und das Leitvermögen eines Elektrolyten nimmt zu bei Variation seines Anions in der Reihe $(SCN)^- - ClO_4^- - Cl^- - Br^- - J^- - [SbCl_6]^-$, bei Variation seines Kations in der Reihe: $Na^+ - (NH_4)^+ - K^+ - Rb^+ - [(CH_3)_3S]^+ - [(CH_3)_4N]^+ - [(C_2H_5)_4N]^+ - [(C_6H_4 \cdot CH_3)_3C]^+$. Die Größe des Dissoziationsgrades läuft also offenbar der Größe des Kations irgendwie parallel, während die Abhängigkeit von der Anionengröße zunächst noch nicht einfach zu übersehen ist. Schließlich wird der Einfluß der Temperatur auf die Leitfähigkeit und das Dissoziationsvermögen von Elektrolyten in flüssigem Schwefeldioxyd besprochen.

1. Vorbemerkungen und Zusammenhang der Untersuchungen.

In einer Reihe vorhergehender Arbeiten[1]) wurden von uns frühere Untersuchungen über verflüssigtes Schwefeldioxyd als eines guten Lösungs- und Ionisierungsmittels wieder aufgenommen und die Gesichtspunkte dargelegt, unter denen sich die Chemie der in flüssigem Schwefeldioxyd gelösten Substanzen zwanglos und systematisch be-

---

[1]) G. Jander und Mitarbeiter, Z. physik. Chem. (A) **178** (1936) 57; **179** (1937) 43; **183** (1938) 121. Z. anorg. allg. Chem. **230** (1937) 405; **232** (1937) 229. Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 251. Naturwiss. **26** (1938) 779ff.

handeln läßt. Durch zahlreiche, verschiedenartige Versuchsreihen konnte eingehend begründet werden, daß die schwache Eigenleitfähigkeit des flüssigen Schwefeldioxyds auf eine geringe Dissoziation in doppelt positiv geladene Thionylionen und in doppelt negativ geladene Sulfitionen zurückzuführen ist:

$$2\,SO_2 \rightleftarrows (SO)^{2+} + (O \cdot SO_2)^{2-} \rightleftarrows (SO)^{2+} + (SO_3)^{2-}.$$

Auf dieser Grundlage ergab sich ein „Sulfitosystem" der Verbindungen, welche sich in flüssigem Schwefeldioxyd gelöst zueinander verhalten wie Säuren, Basen und Salze in Wasser. Das „Sulfitosystem" der Verbindungen in flüssigem Schwefeldioxyd entspricht dem „Ammonosystem" der Verbindungen in verflüssigtem Ammoniak[1]) und dem allgemein bekannten „Aquosystem" der Verbindungen in Wasser. Es wurden unter anderem „säurenanaloge" Thionylverbindungen und „basenanaloge" Sulfite untersucht und mit ihnen in flüssigem Schwefeldioxyd Umsetzungen durchgeführt, welche den Neutralisationen in Wasser entsprechen. Durch andere Untersuchungen ließ sich ferner auch die Konstitution und das Verhalten der bisher nicht bekannten, substituierten und nicht substituierten Thionyldiammoniumverbindungen klarstellen, z. B. des Thionyldiammoniumchlorids $\{[H_3N]_2SO\}Cl_2$, des Thionylditriäthylammoniumsulfits $\{[(C_2H_5)_3N]_2SO\}SO_3$ u. a. m., bei denen also an die Stelle eines Wasserstoffs der Ammoniumradikale die äquivalente, halbe Thionylgruppe getreten ist.

Die eben skizzierten neueren Grundlagen der Chemie in verflüssigtem Schwefeldioxyd ließen es geboten erscheinen, nunmehr einmal das Wesentliche, was sich bei früheren systematischen oder auch gelegentlichen Untersuchungen über das elektrische Leitvermögen und die Dissoziation der in flüssigem Schwefeldioxyd gelösten Stoffe ergeben hatte, zusammenhängend darzustellen, mit den analogen Verhältnissen bei wässerigen und rein-ammoniakalischen Lösungen zu vergleichen und daraufhin zu prüfen, ob sich Widersprüche zu den entwickelten Grundlagen der Schwefeldioxyd-Chemie ergeben würden. Etwa fehlende Messungen mußten nachgeholt werden. Ernstliche Widersprüche sind, wie wir sehen werden, nicht vorhanden; im Gegenteil, es ergibt sich immer mehr ein einheitliches, recht verständliches Gesamtbild der „Chemie in flüssigem Schwefeldioxyd".

---

[1]) E. C. Franklin, Amer. chem. J. **47** (1912) 285. J. Amer. chem. Soc. **46** (1924) 2137. L. F. Audrieth, Z. angew. Ch. **45** (1932) 385.

Die Kenntnis der Leitfähigkeit und Dissoziationsverhältnisse in Schwefeldioxydlösungen war auch aus dem Grunde notwendig, weil in ihr der Schlüssel enthalten ist für das Verständnis der Ergebnisse von systematischen Untersuchungen über die Molekulargewichte von Elektrolyten und Nichtelektrolyten, die in verflüssigtem Schwefeldioxyd gelöst sind. Über diese Molekulargewichte wird in einer später folgenden Abhandlung berichtet werden.

2. Allgemeines Verhalten der Elektrolyte, insbesondere der Sulfitosäuren und -basen.

Bei der Chemie wässeriger Lösungen unterteilt man die Elektrolyte in Säuren, Basen und Salze. Charakteristisch für die Salze in wässeriger Lösung ist ihre weitgehende Dissoziation in ihre Ionen, die von der Verdünnung relativ wenig abhängt. Abgesehen von hohen Konzentrationen besitzen die Salze in Wasser und mehreren anderen, „nivellierenden" Lösungsmitteln, wie z. B. Hydrazin, die sich meist durch eine große Dielektrizitätskonstante auszeichnen, im Durchschnitt den gleichen, hohen Dissoziationsgrad. Dagegen gehört das flüssige Schwefeldioxyd neben Ammoniak und anderen in die Klasse der „differenzierenden" Lösungsmittel, in denen sich die Konstitution der Salze bei der Dissoziation stark auswirkt. Gewöhnlich wird die Ursache der schwächeren, nach Art des Elektrolyten verschieden starken Dissoziation den kleineren Dielektrizitätskonstanten dieser Lösungsmittel zugeschrieben. Von anderer Seite wird dagegen die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem auf spezifische Kräfte zurückgeführt. So weist z. B. K. FREDENHAGEN[1]) darauf hin, daß das elektrolytische Lösungsvermögen der Blausäure, obwohl sie von allen bisher untersuchten Lösungsmitteln die größte Dielektrizitätskonstante besitzt, nicht erheblich ist.

Eine gewisse Annäherung dieser beiden Anschauungen ist in der Theorie der Aquosäuren erfolgt, insofern, als man annimmt, daß der Dissoziation der Säuren eine Konstitutionsänderung durch Bildung des Hydroxoniumions vorausgehen muß.

Der spezifische Charakter des Lösungsmittels macht sich gerade bei Stoffen mit „sauren" oder „basischen" Eigenschaften besonders geltend. So sind z. B. in flüssigem Ammoniak, das im „Aquosystem" der Verbindungen, also im Vergleich zum Wasser, einen basischen Charakter besitzt, die Hydroxyde unlöslich, während die Aquosäuren

[1]) K. FREDENHAGEN, Z. physik. Chem. (A) 159 (1932) 81.

unter Anlagerung von Ammoniak gute Elektrolyte werden. Substanzen mit sauren Eigenschaften, z. B. mit negativen Gruppen, wie sie die Nitrophenole haben, leiten den elektrischen Strom ebenfalls recht gut. Ferner ist es FRANKLIN und Mitarbeitern[1]) gelungen, in den Säureamiden und Metallamiden Stoffe aufzufinden, die in flüssigem Ammoniak die Funktionen von Säuren und Basen ausüben.

Umgekehrte Verhältnisse finden wir in flüssigem Schwefeldioxyd vor. Aquosäuren sind, soweit sie löslich sind, praktisch Nichtelektrolyte (z. B. Eisessig). Dagegen werden Amine, Sauerstoffverbindungen wie das Wasser[2]), Äther[2]), Dimethylpyron[3]) und andere, substituierte Phosphine (Triphenylphosphin + Methyljodid[3])), Triphenylmethyl, also Verbindungen mit basischen Eigenschaften, unter zum Teil energischer Anlagerung des Lösungsmittels, zu Elektrolyten. Von den Aminen ist es nachgewiesen und für einige Sauerstoffverbindungen wahrscheinlich gemacht, daß sie durch Anlagerung der doppelt positiv geladenen SO-Gruppe doppelt negativ geladene SO_3-Ionen, d. h. also die negativen Lösungsmittelionen, abdissoziieren[4]). Sie sind deshalb als „Sulfitobasen" zu bezeichnen. Die Metallsulfite kann man sich, ebenso wie die Metallhydroxyde im Aquosystem, durch Anlagerung von Schwefeldioxyd an die basischen Oxyde entstanden denken. Bemerkenswert hierbei ist, daß der basische Charakter der Alkaliatome, nach der Dissoziation der Alkalisulfite zu urteilen, sehr viel geringer ist als in Wasser. Die Leitfähigkeit nimmt in der Reihe $Na - K - Rb - Cs$, deren Reihenfolge auch später bei der Dissoziation der Alkalisalze bestätigt werden wird, in einer $2 \cdot 10^{-3}$ mol. Lösung um zwei Zehnerpotenzen, also außerordentlich stark zu. Die geringe Leitfähigkeit der Sulfite ist sicher zum Teil in der Zweiwertigkeit der Sulfitionen begründet, wie ja die Elektrolyte mit mehrwertigen Ionen wegen ihrer außerordentlich großen Gitterenergie selbst in Lösungsmitteln mit gutem Dissoziierungsvermögen wie Wasser erheblich schwächer dissoziiert sind.

Für die Abnahme der Basizität der Alkalimetalle in der Reihe $Cs - Rb - K - Na$ spricht auch die Zunahme der Solvolyse der Alkalijodide in der gleichen Reihenfolge. Im Vergleich zu den Alkaliionen

---

[1]) E. C. FRANKLIN, Amer. chem. J. **47** (1912) 285. J. Amer. chem. Soc. **46** (1924) 2137. [2]) G. JANDER, Naturwiss. **26** (1938) 779 ff. M. WERTH, Inaug.-Diss., Greifswald 1938. [3]) P. WALDEN und M. CENTNERSZWER, Ber. dtsch. chem. Ges. **35** (1902) 2018. Z. anorg. allg. Chem. **30** (1902) 145. [4]) G. JANDER und Mitarbeiter, loc. cit.

scheinen die großen organischen Kationen, gemessen an der Dissoziation ihrer Salze, wesentlich stärkere Baseneigenschaften zu besitzen.

Gegensätzlich zu den Sulfitobasen, welche SO_3^{2-}-Ionen abspalten, sind die Thionylverbindungen, welche die doppelt positiv geladenen Lösungsmittelionen (SO^{2+}-Ionen) abdissoziieren, als Sulfitosäuren aufzufassen. Die bisher untersuchten Sulfitosäuren sind sämtlich schwächere Elektrolyte. Einer der Gründe für die geringe Dissoziation der Thionylverbindungen wird — ähnlich wie bei den Sulfiten — die doppelte Ladung der Thionylionen sein. Zweitens muß bezweifelt werden, ob eine nennenswerte Solvatation der Thionylionen, vorausgesetzt daß der Dissoziationsmechanismus der Sulfitosäuren dem der Aquosäuren im Aquosystem analog ist, möglich ist. Die Anlagerung der Lösungsmittelmoleküle wird wahrscheinlich durch die Elektronenkonfiguration des Schwefeldioxyds, wie schon bei der früher erfolgten Besprechung der Schwefeldioxydsolvate[1]) erörtert wurde, ungünstig beeinflußt werden. Interessant ist in diesem Zusammenhang die Tatsache, daß die Thionylverbindungen oder vielmehr ihre SO-Gruppe zwei Moleküle Wasser anzulagern vermögen unter Bildung einer Verbindung, die den Hydroxoniumverbindungen des Aquosystems völlig entsprechen. Im Sulfitosystem der Verbindungen gehören sie zu den Sulfitosalzen. Die Leitfähigkeit wird durch die Wasseranlagerung sehr stark erhöht.

Leitfähigkeit einer $^1/_{10}$ mol. Lösung bei $-20°$ C:

$$[SO]Cl_2: \quad 1 \cdot 10^{-6}$$

$$[SO(H_2O)_2]Cl_2: \quad 1{\cdot}5 \cdot 10^{-4}.$$

Ein Zusammenhang zwischen der Dissoziation der Sulfitosäuren und der Salze in verflüssigtem Schwefeldioxyd, wie er zwischen den Sulfitobasen und den entsprechenden Salzen besteht, kann nicht festgestellt werden. Die Dissoziation der Salze nimmt, wie später gezeigt wird, bei Variation des Anions folgendermaßen zu:

$$SCN^- - ClO_4^- - Cl^- - Br^- - J^- - SbCl_6^-.$$

Dagegen wächst die Stärke der Sulfitosäuren in der Reihe

$$SOCl_2 - SO(SbCl_6)_2 - SOBr_2 - SO(SCN)_2.$$

Hierzu muß allerdings bemerkt werden, daß einerseits die komplexe Säure $SO(SbCl_6)_2$ ebenso wie das nicht angeführte Thionyljodid in freiem Zustande nicht beständig sind, während andererseits die Disso-

---

[1]) G. Jander und H. Mesech, Z. physik. Chem. (A) **183** (1938) 121.

ziation der Salze, besonders die der Rhodanide, wegen der starken, gleichzeitigen Assoziation ziemlich verwickelt ist.

Auch in flüssigem Schwefeldioxyd gibt es eine große Zahl von Verbindungen, die bei der Neutralisation der Sulfitosäuren durch Sulfitobasen entstehen, deutlich Salzcharakter besitzen und deshalb als typische Sulfitosalze zu gelten haben. Hierzu gehören in erster Linie die Thionyldiammoniumsalze. Über deren Leitvermögen sowie das der Amine sollen in einer späteren Abhandlung ausführlichere Angaben gemacht werden. Das gleiche gilt hinsichtlich der Thionylverbindungen.

Die folgenden Ausführungen über das Leitvermögen in flüssigem Schwefeldioxyd erstrecken sich also hauptsächlich auf Lösungen von Salzen.

3. Dissoziation der Salze.

a) Einfluß der Konzentration.

Die molekulare Leitfähigkeit der Elektrolyte nimmt in verflüssigtem Schwefeldioxyd mit steigender Verdünnung allgemein viel langsamer zu als im Wasser und selbst in Ammoniak. Vergleicht man das Leitvermögen in diesen drei Lösungsmitteln miteinander, so könnte man annehmen, daß für die Salze im allgemeinen, so z. B. für die Alkalijodide, eine deutliche Abhängigkeit des Leitvermögens von der Dielektrizitätskonstante besteht. Als Beispiel seien in der Tabelle 1 die Werte für die molekulare Leitfähigkeit in Abhängigkeit

Tabelle 1.

Verdünnung	Leitfähigkeit von Kaliumjodid in		
	Wasser (25°)[1]	Ammoniak (– 33·5°)[2]	Schwefeldioxyd (– 10°)[3]
1	—	—	46·9
2	—	(136)	46·8
5	—	147	44·0
10	130·8	152	42·6
20	134·7	161	44·6
50	139·4	184	52·4
100	142·3	216	61·8
200	144·5	231	75·4
500	146·7	—	98·4
1000	147·9	—	118·8
	—	332	222

[1]) Landolt-Börnstein, Physik.-chem Tabellen, 1. Erg.-Bd. (1927) 599.
[2]) Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tabellen, Hauptband II (1923) 1107.
[3]) E. C. Franklin, J. physic. Chem. **15** (1911) 675.

von der Verdünnung gebracht. Es zeigt sich, daß sich das Leitvermögen des Kaliumjodids in Wasser schon in verhältnismäßig hohen Konzentrationen dem Grenzwert nähert. Dagegen steigen die Werte für das Leitvermögen in verflüssigtem Schwefeldioxyd bedeutend langsamer an. Sie sind in Verdünnungen von 1000 l/Mol kleiner als in Wasser, obwohl die Grenzleitfähigkeit in verflüssigtem Schwefeldioxyd die in Wasser erheblich übertrifft. Die Grenzwerte verhalten sich größenordnungsmäßig umgekehrt wie die aus Tabelle 2 zu entnehmenden Viscositäten. Sie betragen in verflüssigtem Schwefeldioxyd bei $-15°$ C etwa 200 Einheiten.

Tabelle 2

	Wasser	Ammoniak	Schwefeldioxyd
Dielektrizitätskonstante	81 (+ 18°)	22 (− 34°)	13·8 (flüssig bei + 14·5°)
Viscosität	0·00894 (25°)	0·00270 (− 33·4°)	0·00390 (0°)

Die großen Unterschiede im Dissoziationsvermögen der Salze in flüssigem Schwefeldioxyd könnte man dadurch erklären, daß infolge der relativ geringen dielektrischen Kraft des Lösungsmittels die Ionisierungsarbeit eine viel größere Rolle spielt als z. B. in Wasser. Diese Erklärung könnte aber nicht mehr für die Triarylmethylsalze und Ketochloride zutreffen. Diese Verbindungen bilden in Schwefeldioxyd die stärksten Elektrolyte. In wässeriger Lösung hingegen werden sie hydrolysiert, verhalten sich also hier wie Salze sehr schwacher Basen. Wenn diese beiden Ausnahmen auch höchstwahrscheinlich auf Konstitutionsänderung zurückzuführen sind, so kann doch eine direkte Abhängigkeit der Dissoziation von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels höchstens für die normalen Salze festgestellt werden.

Ebenso wie im Aquosystem läßt sich keines der bekannten Verdünnungsgesetze bei Lösungen von Salzen in verflüssigtem Schwefeldioxyd auf den ganzen Konzentrationsbereich anwenden. Bei den stärkeren Elektrolyten (Tabelle 3a) gilt das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz erst etwa von $V = 8000$ an[1]). Dagegen fanden Straus und Dützmann[2]), wie die Tabelle 3b zeigt, bei den ungesättigten Ketochloriden, deren Dissoziationsprodukte freilich noch nicht sichergestellt sind, daß das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz trotz der starken Leitfähigkeit auch in größeren Konzentrationen in

[1]) P. Dutoit und E. Gyr, J. Chim. physique 7 (1909) 189. [2]) F. Straus und A. Dützmann, J. prakt. Chem. 103 (1921) 1.

Tabelle 3a[1]). Dissoziationskonstanten $k \cdot 10^3$ starker bis mittelstarker Elektrolyte in flüssigem Schwefeldioxyd bei −15°.

V	$RbBr$ $\Lambda_\infty = 211$	KBr 203	NH_4Br 208	$[(CH_3)_4N]Br$ 194	RbJ 215	KJ 207	NH_4J 208	$(CH_3)_4NJ$ 199
8000	0·352	0·362	0·164	1·47	0·551	0·586	0·490	1·60
16000	0·335	0·360	0·166	1·44	0·448	0·553	0·488	1·66
32000	0·325	0·359	0·166	1·30	0·460	0·557	0·497	1·56
64000	0·341	0·337	0·161	1·27	0·527	0·570	0·403	1·92

Tabelle 3b[2]). Leitfähigkeiten und Dissoziationskonstanten von p, p_1-Dimethoxy-1, 3-diphenyl-1, 3-dichlorpropylen: $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH{:}CCl \cdot C_6H_4OCH_3$. $\Lambda_\infty = 127$ ($t = 0°$ C).

Verdünnung	22·32	35·24	52·85	80·6	123·7	185·6	283·9
Molare Leitfähigkeit .	74·13	81·42	87·78	93·12	99·63	106·7	114·3
Dissoziationskonstante	0·037	0·033	0·030	0·025	0·023	0·024	0·029

erster Annäherung erfüllt ist. Allerdings dürften die für die Grenzleitfähigkeiten berechneten Werte etwas zu niedrig und daher die Dissoziationskonstanten etwas zu hoch ausgefallen sein.

Im Gebiet höherer Konzentrationen tritt in verflüssigtem Schwefeldioxyd ein zweites Maximum der molekularen Leitfähigkeit auf, das später im Zusammenhang mit der Temperaturabhängigkeit behandelt werden soll.

b) Einfluß der Struktur der gelösten Elektrolyte auf die Leitfähigkeit.

Vergleicht man die Grenzleitfähigkeit der gelösten Elektrolyte in verflüssigtem Schwefeldioxyd untereinander, so läßt sich wie in wässerigen Lösungen eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten feststellen.

Die Grenzleitfähigkeit eines Elektrolyten in Wasser ist gleich der Summe der Beweglichkeiten von Kation und Anion. Die Ionenbeweglichkeit wiederum ist u. a. eine Funktion des Ionendurchmessers.

Da die aus kristallographischen Berechnungen ermittelten Kationengrößen in der Reihe

$$[N(CH_3)_4]^+ - Rb^+ - (NH_4)^+ - K^+$$

abnehmen, müßten die Grenzleitfähigkeiten von Salzen mit ein und demselben Anion in derselben Reihe zunehmen, vorausgesetzt, daß die Ionen in der Lösung z. B. durch Solvatation keine Größenveränderung erfahren haben. Ein Blick auf Tabelle 4a zeigt, daß diese Annahme nicht zutrifft. Die Grenzleitfähigkeiten der Elektrolyte innerhalb

---

1) P. Walden, Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen. Leipzig 1924. S. 365.

2) F. Straus und A. Dützmann, loc. cit.

homologer Salzreihen laufen also in verflüssigtem Schwefeldioxyd der reziproken, absoluten Ionengröße im allgemeinen nicht parallel. In vielen Fällen liegen ja auch in wässerigen Lösungen ähnliche Verhältnisse vor! Diese Abhängigkeit wird vielmehr erst bei sehr bedeutenden Größenunterschieden sichtbar. So leiten die Salze des Tetramethylammoniums schlechter als die der Alkalien, die Perchlorate schlechter als die Chloride. Die Grenzleitfähigkeiten der Salze mit großen organischen Kationen wie Triarylmethyl und die der Ketochloride sind sogar auffallend klein (Tabelle 4a und b).

Tabelle 4a. Grenzleitfähigkeiten von Jodiden, Bromiden und Rhodaniden[1]) ($t = -15°$ C).

	$N(CH_3)_4^+$	Rb^+	NH_4^+	K^+
J^-	199	215	208	207
Br^-	194	211	208	203
SCN^-	—	—	174	—

Man sieht aus den Tabellen 4a und b ferner, daß die Unterschiede zwischen den Grenzleitfähigkeiten der Bromide und Jodide, der Chloride und Perchlorate, sowie zwischen den einzelnen Alkalisalzen bei Variation des Anions annähernd dieselben sind.

Tabelle 4b. Grenzleitfähigkeiten von Triarylmethylchloriden und -perchloraten[2]).

Elektrolyt	Λ_∞ ($t = 0°$)
$[(C_6H_4 \cdot NO_2)_2 \cdot (C_6H_4 \cdot OCH_3)C]Cl$	150
$[(C_6H_4 \cdot NO_2)_2 \cdot (C_6H_4 \cdot OCH_3)C]ClO_4$	130
$[(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot (C_6H_4OCH_3)_2C]Cl$	160
$[(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot (C_6H_4OCH_3)_2C]ClO_4$	140

Man kann daraus schließen, daß das Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung auch in unendlich verdünnten Schwefeldioxydlösungen gilt.

Die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen nehmen in folgenden Reihen zu:

Anionen: $SCN^- - Br^- - J^-$;
$ClO_4^- - Cl^-$.

Kationen: $[N(CH_3)_4]^+ - K^+ - [NH_4]^+ - Rb^+$.

[1]) P. Dutoit und E. Gyr, loc. cit. [2]) K. Ziegler und M. Mathes, Liebigs Ann. Chem. **479** (1930) 111.

Wir stellten bei den Alkalihalogeniden (Tabelle 4a) fest, daß die Reihe der steigenden absoluten Ionengröße mit der fallenden Wanderungsgeschwindigkeit nicht parallel geht:
steigende absolute Ionengröße:

$$K^+ - [NH_4]^+ - Rb^+ - [N(CH_3)_4]^+$$

fallende Wanderungsgeschwindigkeit:

$$Rb^+ - [NH_4]^+ - K^+ - [N(CH_3)_4]^+$$

Die Ursache für die Abweichungen von der Erwartung liegt sicher — wie auch bei den wässerigen Lösungssystemen — an der verschiedenen Solvatation der Ionen. In Abweichung von der Erwartung ist die Beweglichkeit von Rb^+ und $[NH_4]^+$ größer als die von K^+, desgleichen die von J^- größer als die von Br^-. Man erkennt daraus, daß K^+ stärker als Rb^+ und $[NH_4]^+$, Br^- und wahrscheinlich auch SCN^- stärker solvatisiert sein muß als J^-. Allerdings können diese Feststellungen nur unter Vorbehalt gemacht werden, da den Grenzwerten wegen experimenteller Schwierigkeiten wahrscheinlich keine allzu große Genauigkeit zuzumessen ist.

Wir wollen jetzt den Einfluß des Anions bzw. Kations auf die Dissoziation feststellen. Da noch nicht von allen Salzen der Dissoziationsgrad berechnet werden kann, seien die molekularen Leitfähigkeiten der Elektrolyte homologer Salzreihen bei den Verdünnungen $V = 64$ bzw. 128 oder 250, bei denen die Ionenbeweglichkeit noch eine untergeordnete Rolle spielt, verglichen. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß die Salze bei diesen Verdünnungen noch zum Teil assoziiert sind.

Fig. 1 sowie die mit einem Sternchen versehenen Werte der Tabelle 5a und c sind der bereits zitierten Arbeit von WALDEN[1]) entnommen[2]). Die Leitfähigkeiten sind bei 0° C gemessen. Fig. 2 enthält eigene Messungen bei — 12° C, Messungen FRANKLINS an Tetramethylammoniumjodid-, Kaliumjodid- und Kaliumbromidlösungen bei — 10° C und zwei Salze einer Meßreihe von ZIEGLER und WOLLSCHITT[3]) nämlich Tritolylperchlorat und -chlorid bei 0° C. Dieser letztere Elektrolyt ist praktisch vollständig tautomerisiert und gestattet deshalb einen besonders bequemen Vergleich.

---

[1]) P. WALDEN und M. CENTNERSZWER, Z. anorg. allg. Chem. **30** (1902) 145.
[2]) Die Werte sind gegenüber den von KOHLRAUSCH definierten Einheiten des Äquivalentleitvermögens um den Faktor 1·069 zu klein. [3]) K. ZIEGLER und H. WOLLSCHITT, Liebigs Ann. Chem. **479** (1930) 90.

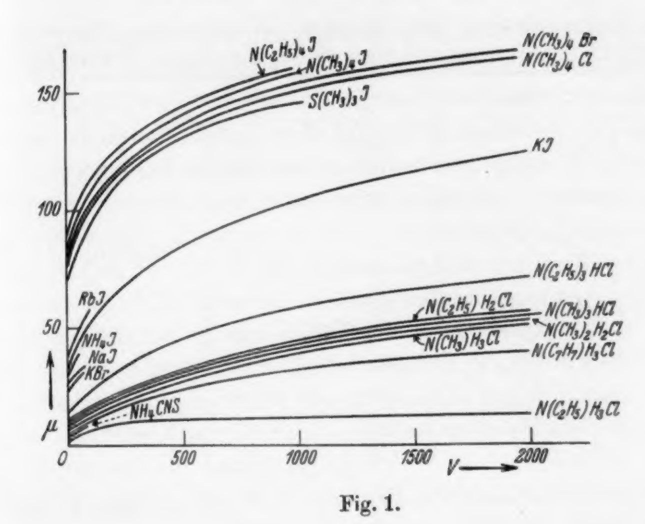


Fig. 1.

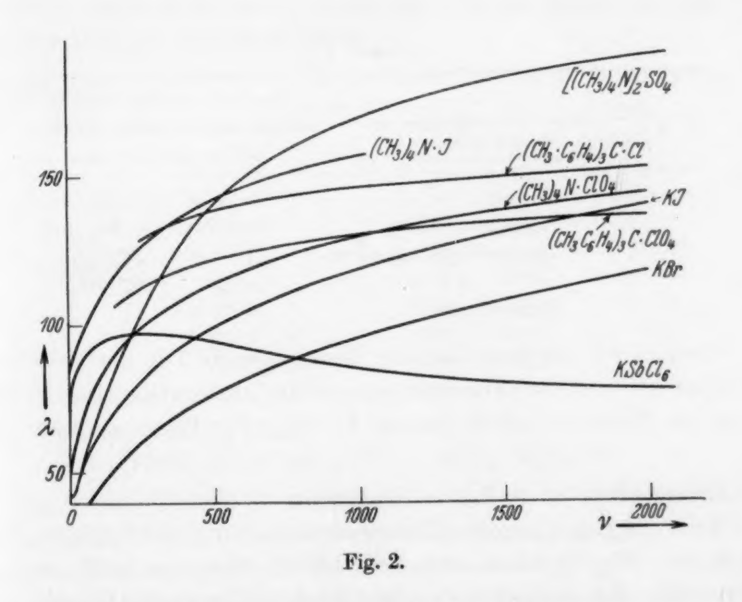


Fig. 2.

Vergleichen wir zunächst die Abhängigkeit des Leitvermögens und damit der Dissoziation vom Anion, indem wir der Reihe nach die Kalium-, Ammonium-, Tetramethylammonium- und Triarylmethylsalze in Fig. 1 und 2 bzw. in Tabelle 5 durchgehen.

Tabelle 5a. Leitvermögen von Kalium-, Ammonium-, Tetramethylammonium- und Triarylmethylsalzen in flüssigem Schwefeldioxyd.

Salz	Λ_v	t °C	
KBr	48·8	−10	$V = 128$
KJ	66·5	−10	
$KSbCl_6$	95·2	−12	
$(NH_4)SCN$	10	0	$V = 64$*
$(NH_4)J$	44·3	0	
$[(CH_3)_4N]Cl$	103·5	0	$V = 128$*
$[(CH_3)_4N]Br$	105·9	0	
$[(CH_3)_4N]J$	111·5	0	
$[(CH_3)_4N]_2SO_4$	76·5	−12	$V = 128$
$[(CH_3)_4N]ClO_4$	85	−12	
$[(CH_3)_4N]J$	113·5	−10	
$[(CH_3 \cdot C_6H_4)_3C]ClO_4$	113	0	$V = 250$
$[(CH_3 \cdot C_6H_4)_3C]Cl$	128	0	

Die Ergebnisse sind in Tabelle 5b zusammengefaßt.

Tabelle 5b.

Nach Figur	Kation	Das Leitvermögen und die Dissoziation steigt in der Reihe der Anionen
2	Kalium	$Br^- - J^- - SbCl_6^-$
1	Ammonium	$SCN^- - J^-$
1	Tetramethylammonium	$Cl^- - Br^- - J^-$
2		$(SO_4)^{2-} - ClO_4^- - J^-$
2	Triarylmethyl	$ClO_4^- - Cl^-$

Ordnen wir die Resultate der Vertikalspalte 3 in der Tabelle 5b, so finden wir, daß das Leitvermögen und die Dissoziation eines Elektrolyten bei Variation seines Anions in folgender Weise zunimmt:

$$SCN^- - ClO_4^- - Cl^- - Br^- - J^- - SbCl_6^-.$$

An Einzelheiten ist noch hinzuzufügen:

Das im festen Zustand nicht solvatisierte Tetramethylammoniumperchlorat (Fig. 2) leitet schlechter als die Tetramethylammoniumhalogenide. Hierbei spielt zwar sicherlich die geringere Wanderungsgeschwindigkeit des Perchlorations eine Rolle. Übereinstimmend mit dem Resultat der obigen Reihe fanden aber Ziegler und Wollschitt, daß auch die Triarylmethylchloride, wenn man nur ihren tautomerisierten Anteil berücksichtigt, stärker dissoziieren als die Perchlorate.

Das Tetramethylammoniumsulfat (Fig. 2) kann mit den übrigen Tetramethylammoniumsalzen nicht direkt verglichen werden, da seine Ionen die doppelte elektrische Ladung transportieren. In konzentrierten Lösungen ist seine molekulare Leitfähigkeit trotzdem von allen untersuchten Tetramethylammoniumsalzen am geringsten. Die Dissoziation in flüssigem Schwefeldioxyd scheint mit steigender Ionenladung, ähnlich wie in wässerigen Lösungssystemen, beträchtlich abzunehmen.

Der Abfall der molekularen Leitfähigkeit von Kaliumhexachloroantimoniat $K[SbCl_6]$ oberhalb einer Verdünnung von $V = 250$ (Fig. 2) wird seine Ursache in dem Zerfall des Komplexes in KCl und $SbCl_5$ haben. Antimonpentachlorid leitet nämlich praktisch nicht. Bei sehr großen Verdünnungen dürfte die molekulare Leitfähigkeit wieder zunehmen und der Grenzleitfähigkeit des weit schwächeren Elektrolyten Kaliumchlorid zustreben.

Zum Vergleich des Kationeneinflusses auf die Dissoziation stehen uns hauptsächlich die Jodide zur Verfügung. Nach Fig. 1 und Tabelle 5c steigt deren Leitfähigkeit beim Ersatz des Kations in der unten wiedergegebenen Reihenfolge an.

Tabelle 5c. Leitvermögen von Jodiden und Perchloraten in flüssigem Schwefeldioxyd.

		Äquivalentleitvermögen			
		Λ_{64}	Λ_{128}	Λ_{250}	$t\,°C$
Jodide* des	Na	35·7	—		0
„ „	NH_4	44·3	—		0
„ „	K	48·3	57·7		0
„ „	Rb	53·0	63·0		0
„ „	$[(CH_3)_3S]$	86·0	100·6		0
„ „	$[(CH_3)_4N]$	97·9	111·5		0
„ „	$[(C_2H_5)_4N]$	105·8	116·5		0
Perchlorate des	$[(CH_3)_4N]$	—	—	99	−12
„ „	$[(CH_3 \cdot C_6H_4)_3C]$	—	—	113	0

Fig. 2 bzw. Tabelle 5c zeigen, daß das Tritolylmethylperchlorat $[(C_6H_4 \cdot CH_3)_3C]ClO_4$ in konzentrierten Lösungen trotz der erheblich kleineren Wanderungsgeschwindigkeit des Kations besser leitet als das Tetramethylammoniumperchlorat. Wir können also die rechte Seite der aus den Leitfähigkeiten der Jodide gewonnenen Reihe noch durch das Ion $[(CH_3 \cdot C_6H_4)_3C]^+$ ergänzen:

$$Na^+ - [NH_4]^+ - K^+ - Rb^+ - [(CH_3)_3S]^+ - [(CH_3)_4N]^+ - [(C_2H_5)_4N]^+ - [(CH_3 \cdot C_6H_4)_3C]^+.$$

Die Abhängigkeit der Dissoziation der Salze von den Kationen scheint demnach im allgemeinen mit der Größe der Kationen parallel zu gehen, und zwar nimmt die Dissoziation mit steigender Größe der Kationen, d. h. also mit fallender Gitterenergie zu.

Pseudosalze, die in flüssigem Schwefeldioxyd zu sehr starken Elektrolyten werden, haben wir in den Triarylmethylsalzen. Während bei den Perchloraten das Tautomerisationsgleichgewicht praktisch vollständig nach der Seite der Salzbildung hin verschoben ist und die Triarylperchlorate deshalb schon in konzentrierten Lösungen sehr stark dissoziiert sind, hängt die Tautomerisation und damit die Dissoziation der Triarylmethylchloride stark von den Substituenten des Kations ab[1]). Bei der Substitution am Phenylrest tritt Vergrößerung der Dissoziation ein in der Reihenfolge

$$C_6H_5 \cdot C_6H_4 - CH_3 \cdot C_6H_4 - CH_3O \cdot C_6H_4.$$

Die Triarylmethylsalze sind in konzentrierten Lösungen noch stärker dissoziiert als die entsprechenden Tetramethylammoniumverbindungen. Die Triarylmethylkationen scheinen in flüssigem Schwefeldioxyd, wenn man also von den Ketochloriden absieht, die stärksten Baseneigenschaften zu besitzen.

Die Ursache ihrer weitgehenden Dissoziation in flüssigem Schwefeldioxyd scheint in einer Einlagerung des Lösungsmittels zwischen den Triarylmethylrest und den Säurerest zu liegen, wodurch die Verbindungen, die das Anion esterartig gebunden enthalten, in die Salzform übergeführt werden. Bei dieser Umlagerung werden dem Methylkohlenstoff des Triarylmethylions zwei Elektronen der Achterschale entzogen. Wenn die Tautomerisation und Dissoziation der Triarylmethylhalogenide gerade in flüssigem Schwefeldioxyd stark begünstigt wird, so spielt vermutlich das freie Elektronenpaar des Lösungsmittelmoleküls eine erhebliche Rolle.

Eine neue Klasse von Elektrolyten in Schwefeldioxydlösungen ist von Straus und Dützmann[2]) in den Ketohalogeniden (siehe z. B. Tabelle 3b!) entdeckt und näher untersucht worden. Die Zahl der konjugierten Doppelbindungen sowie die Substitution des Chlors durch Brom ist ohne näher erkennbaren Einfluß auf die Stärke des Leitvermögens. Dieses wird herabgesetzt durch Substitution von Chlor an einem Kohlenstoffatom der Doppelbindung, stark erhöht durch

[1]) Näheres siehe bei Ziegler und Wollschitt sowie Ziegler und Mathes, loc. cit. [2]) F. Straus und A. Dützmann, loc. cit.

Substitution von Methoxygruppen an den paraständigen Kohlenstoffen der Phenylreste. Die zeitliche Änderung der Leitfähigkeit läßt in einigen Fällen auf Umlagerungen schließen. Ob die Verbindungen tatsächlich Halogenionen abdissoziieren, ist nicht erwiesen, aber wahrscheinlich gemacht, da ungesättigte Ketone, also Verbindungen ohne Halogen, praktisch nicht leiten.

Bei den anorganischen Halogenverbindungen, z. B. Brom Br_2, Jodbrom JBr, Jodmonochlorid JCl und Jodtrichlorid JCl_3, hat es sich nach den Leitfähigkeitsmessungen und Elektrolysen von Bruner und Bekier[1]) herausgestellt, daß sie in sehr reinem Schwefeldioxyd praktisch Nichtleiter sind; abnorme Halogenkationen existieren in flüssigem Schwefeldioxyd also scheinbar nicht.

Zusammenfassend kann hinsichtlich der Abhängigkeit der Dissoziation in flüssigem Schwefeldioxyd vom Anion und Kation des Salzes folgendes festgestellt werden.

Die Dissoziation der normalen Salze homologer Reihen nimmt bei Variation des Anions und Kations im allgemeinen zu, wenn einerseits die Assoziationstendenzen und andererseits die bei der Dissoziation aufzuwendende Ionisierungsarbeit abnehmen.

So gelten die Reihen:

$$Cl^- - Br^- - J^-,$$

$$Na^+ - K^+ - Rb^+ - [(CH_3)_3S]^+ - [(CH_3)_4N]^+ - [(C_2H_5)_4N]^+.$$

Die Salze mit den großen organischen Kationen zeichnen sich deshalb durch ein relativ großes Dissoziationsvermögen aus.

Darüber hinaus scheint das verflüssigte Schwefeldioxyd in starkem Maße befähigt zu sein, polare organische Verbindungen in Elektrolyte umzuwandeln. Für die Mitwirkung des Lösungsmittels bei diesen Umlagerungen spricht auch die Existenz einiger Anlagerungsverbindungen z. B. des Solvats vom Tribiphenylchlorid[2]) $[(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3C] \cdot Cl \cdot 4\,SO_2$ und des Solvats vom Ketodibrom-p, p_1-dimethoxybenzalacetophenon[3]) $[CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CBr_2 \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3] \cdot 1\,SO_2$.

c) Einfluß der Temperatur.

Bei den Leitfähigkeitsmessungen in flüssigem Schwefeldioxyd hatten schon Walden und Centnerszwer beobachtet, daß das Leitvermögen offenbar in ganz anderer Weise von der Temperatur ab-

[1]) L. Bruner und E. Bekier, Z. physik. Chem. **84** (1913) 570.

[2]) W. Schlenk und T. Weickel, Liebigs Ann. Chem. **372** (1910) 9.

[3]) F. Straus und A. Dützmann, J. prakt. Chem. **103** (1921) 1.

hängig ist als in wässerigen Lösungen. Der Hauptfaktor, durch den die Zunahme der Leitfähigkeit bedingt wird, ist die Viscosität η. Diese nimmt in dem stark assoziierten Lösungsmittel Wasser mit steigender Temperatur sehr rasch ab, bedeutend stärker jedenfalls als in Schwefeldioxyd (Tabelle 6). Darum ist in wässerigen Lösungen im allgemeinen ein positiver Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit beobachtet worden.

Tabelle 6.

Viscosität des Wassers		Viscosität des Schwefeldioxyds	
t °C	η	t °C	η
0	0·01790	−20	0·00485
18	0·01056	−10	0·00437
25	0·00894	0	0·00385
100	0·00300	+10	0·00331

Ein zweiter Grund für die Feststellung des von den Verhältnissen in wässerigen Lösungssystemen abweichenden Einflusses der Temperatur auf das Leitvermögen ist der, daß die Leitfähigkeitsmessungen in flüssigem Schwefeldioxyd gewöhnlich in der Nähe des Siedepunktes dieses Lösungsmittels ausgeführt wurden. In der Nähe der Siedetemperatur des Schwefeldioxyds aber setzt der Zerfall der nicht sehr stabilen Ionensolvate besonders stark ein. Die Solvatation der Ionen ist aber gerade bei den schwächeren Elektrolyten der Energie liefernde Prozeß bei der Dissoziation. Die aus der Temperatursteigerung gewonnene höhere kinetische Energie der Ionen spielt im Vergleich hierzu eine sekundäre Rolle. Deshalb wird eine starke Abnahme der Solvatation die Dissoziation zurückdrängen. Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit wird negativ.

Die Solvatation ist aber auch konzentrationsabhängig. Der Temperatureinfluß auf die Leitfähigkeit wird sich also mit der Konzentration der Lösung ändern.

Man könnte durch Berücksichtigung aller möglichen Faktoren den Gang des Temperaturkoeffizienten qualitativ abschätzen. Um aber die hier herrschenden Verhältnisse anschaulicher darzulegen, sei der Temperatureinfluß auf das Leitvermögen am Beispiel eines Elektrolyten besprochen, dessen Leitfähigkeit Franklin bei verschiedenen Temperaturen gemessen hat.

Aus Fig. 3 und noch besser aus Tabelle 7 sieht man, daß das Leitvermögen von Kaliumjodid in sehr großen Verdünnungen mit der Temperatur ansteigt. Die Zunahme der Fluidität des Lösungsmittels überwiegt also an Einfluß die Abnahme der Dissoziation.

Tabelle 7.

Grenzleitfähigkeiten von Kaliumjodid in flüssigem Schwefeldioxyd.

t° C =	−33·5	−10	0	+10
Λ =	181	222	242	255

Diese Beobachtung findet leicht ihre Erklärung. Die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem, die sich in flüssigem Schwefeldioxyd in der Ionensolvatation äußert, nimmt mit der Verdünnung zu. Die Elektrolyte sind infolgedessen in sehr großen Verdünnungen praktisch vollständig dissoziiert. Die dissoziierende Kraft des Lösungsmittels, die durch die oben geschilderte Wechselwirkung bedingt ist, wird in sehr großen Verdünnungen so stark sein, daß ihre Abschwächung durch die Temperatursteigerung die Dissoziation nur unwesentlich vermindert.

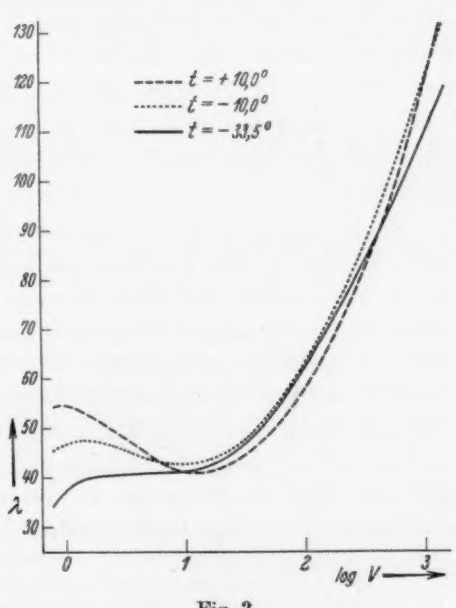


Fig. 3.

Bei steigender Konzentration wird der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit von Kaliumjodid oberhalb −20° C negativ. Sein Vorzeichenwechsel tritt um so früher ein, je höher die Temperatur ist. Diese Befunde ordnen sich den bisherigen Erklärungen zwanglos ein. Mit steigender Konzentration nimmt die Solvatation ab. Welche Rolle dabei die gegenseitige elektrostatische Beeinflussung der Ionen spielt, möge hier nicht näher untersucht werden. Sicher ist jedenfalls, daß die Abnahme der Solvatation einen erheblichen Rückgang der Dissoziationsfähigkeit des Elektrolyten bedeutet. Durch Steigerung der Temperatur wird die Solvatation noch weiter eingeschränkt. Diese Einschränkung wirkt sich in konzentrierteren Lösungen viel stärker aus als in verdünnten Lösungen. Die Dissoziation nimmt also bei Erhöhung der Temperatur stark ab. Die Abnahme der Viscosität kann die Verminderung der

Ionenzahl nicht mehr aufwiegen. Der Temperaturkoeffizient wird deshalb im Gebiet mittlerer Konzentrationen negativ.

Die Dissoziation der schwächeren Elektrolyte scheint besonders stark von der Solvatation abhängig zu sein. Beim Kaliumbromid und Ammoniumrhodanid[1]) tritt die Abnahme der Leitfähigkeit deshalb schon bei größeren Verdünnungen und tieferen Temperaturen ein. Dagegen ist der Temperaturkoeffizient der molaren Leitfähigkeit des starken Elektrolyten Tetramethylammoniumjodid[1]) immer positiv.

Da in sehr großen Konzentrationen die Solvatation im Vergleich zu den vorher betrachteten Lösungen wahrscheinlich ziemlich gering ist, müßte man eigentlich annehmen, daß der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit einem großen negativen Werte zustreben müßte. Dagegen findet man in flüssigem Schwefeldioxyd in den konzentriertesten Lösungen wieder einen positiven Temperaturkoeffizienten.

Zugleich liegt bei diesen Konzentrationen noch ein zweites Phänomen vor. Die molare Leitfähigkeit hat nämlich, bevor sie mit wachsender Verdünnung endgültig ansteigt, im Bereich höherer Konzentrationen ein Maximum (Fig. 3) durchlaufen. Dieser anormale Verlauf der molaren Leitfähigkeit in Schwefeldioxydlösungen ist auch in vielen anderen Lösungsmitteln beobachtet worden, um so häufiger, je kleiner deren Dielektrizitätskonstante ist. Das vor dem endgültigen Anstieg der molaren Leitfähigkeit im Bereich mittlerer Konzentrationen liegende Minimum ist um so ausgeprägter, je schwächer der Elektrolyt und je höher die bei der Leitfähigkeitsmessung herrschende Temperatur ist.

Es sind zahlreiche Erklärungen für den Gang der molaren Leitfähigkeit versucht worden. Franklin glaubt, die Ursache des Maximums in der Autoionisation des Elektrolyten, d. h. Vergrößerung der Dissoziation durch gegenseitige Beeinflussung der Ionen zu sehen. Das erste Ansteigen der Kurve erklärt er durch starkes Anwachsen der Fluidität, das Abfallen bis zum Minimum durch starke Abnahme der Autoionisation. Durch langsame Zunahme der Fluidität der Lösung und Dissoziationskraft des Lösungsmittels steige die Leitfähigkeit dann schließlich wieder an.

---

[1]) E. C. Franklin, J. physic. Chem. **15** (1911) 675.

Von anderer Seite[1]) wird umgekehrt die Vergrößerung der Dielektrizitätskonstanten mit steigender Konzentration für das sekundäre Maximum verantwortlich gemacht.

Eine dritte Erklärung[2]) enthält die Annahme, daß die in konzentrierten Lösungen bestehenden assoziierten Moleküle stärker dissoziieren als der Elektrolyt im monomolekularen Zustand.

In einem Punkt haben sicher alle drei Hypothesen recht, wenn sie nämlich die Ursache des Maximums in der Vergrößerung der Dissoziation sehen. Doch hängt die Form des Maximums auch sehr von der Viscosität ab. Bevor man nicht deren Größe in Abhängigkeit von Temperatur, Konzentration und Solvatation kennt, wird man keine eindeutige Entscheidung über die Ursache der anormalen Leitfähigkeit treffen können.

4. Experimenteller Teil.

Die bereits zitierte Literatur an zum Teil recht genauen Leitfähigkeitsmessungen in flüssigem Schwefeldioxyd ist verhältnismäßig umfangreich. Die eigenen Messungen konnten deshalb, wie erwähnt, auf ausgewählte noch nicht untersuchte Elektrolyte beschränkt werden.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit einer Wechselstromapparatur der Firma Gebr. Ruhstrat, Göttingen, für visuelle Beobachtung unter Verwendung der Nullmethode ausgeführt[3]).

Das anfänglich benutzte Leitfähigkeitsgefäß besaß einen Rührer mit Quecksilberverschluß und ein (selbst geeichtes) Pentanthermometer. Es eignete sich besonders zur Messung des Temperaturkoeffizienten. Die Lösung wurde hierbei auf $-70°$ abgekühlt und dann unter starkem Rühren bis auf $-15°$ an der Luft erwärmt. Beim Abkühlen von $-15°$ auf $-70°$ wurden jeweils die gleichen Werte erhalten, die Gleichgewichte in der Lösung waren also völlig reversibel und stellten sich sehr schnell ein.

Das Lösungsmittel wurde einer Schwefeldioxydbombe entnommen, stets durch langsames Hindurchleiten durch konzentrierte Schwefelsäure, Überleiten über Glaswolle und Phosphorpentoxyd allersorgfältigst getrocknet und im Leitfähigkeitsgefäß kondensiert. Das für die Leitfähigkeitsmessungen von Kaliumhexachloroantimonat $K[SbCl_6]$, Tetramethylammoniumperchlorat $[(CH_3)_4N]ClO_4$ und Tetramethylammoniumsulfat $[(CH_3)_4N]_2SO_4$ benutzte Schwefeldioxyd wurde vor der endgültigen Kondensation im Leitfähigkeitsgefäß erst in einem mit Phosphorpentoxyd beschickten Gefäß kondensiert und nach 2 Tagen in das Leitfähigkeitsgefäß überdestilliert (Fig. 4). Die ersten Anteile wurden, um die Luft zu verdrängen, nicht aufgefangen.

Mit flüssigem Schwefeldioxyd nach dem ersten Darstellungsverfahren wurden Lösungen von Kaliumjodid, Ammoniumrhodanid, Triäthylamin und Thionyl-

[1]) P. Walden, J. Amer. chem. Soc. 35 (1913) 1660. [2]) A. Sachanow, Z. physik. Chem. 83 (1913) 129. [3]) Vgl. G. Jander und O. Pfundt, Leitfähigkeitstitrationen und Leitfähigkeitsmessungen. 2. Aufl. Stuttgart 1934.

chlorid untersucht. Die in je zwei Verdünnungsreihen gefundenen Werte für Kaliumjodid und Ammoniumrhodanid stimmten unter sich gut überein, lagen aber, besonders bei größeren Verdünnungen ($V > 1000$), einige Prozente oberhalb der FRANKLINschen Werte. Die Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds betrug ungefähr $5 \cdot 10^{-7}$ reziproke Ohm, war also größer als die des von FRANKLIN benutzten Schwefeldioxyds. Da die Werte möglicherweise durch Feuchtigkeitsspuren etwas zu groß sind, wurde auf ihre besondere Wiedergabe verzichtet. Der Gang der Temperaturkoeffizienten aber war sowohl hinsichtlich der Temperatur als auch der Konzentration in völliger Übereinstimmung mit den FRANKLINschen Befunden.

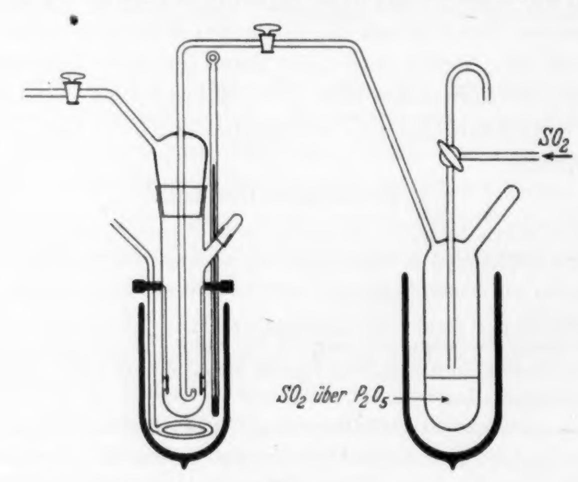


Fig. 4.

Triäthylamin und Thionylchlorid gaben trotz einer Eigenleitfähigkeit des nach dem zweiten Darstellungsverfahren bereiteten Schwefeldioxyds von 1 bis $4 \cdot 10^{-7}$ reziproken Ohm schlecht reproduzierbare Werte. Die Leitfähigkeiten hingen in beiden Fällen besonders stark von der Reinheit des Lösungsmittels und der Substanzen ab. Die von uns gefundenen und noch mehr die früher angegebenen Werte sind sicher, besonders beim Thionylchlorid, noch immer etwas zu groß.

Es sollen nunmehr einige Meßergebnisse zur Orientierung angeführt werden:

Tabelle 8a.

Substanz	Temperatur	Verdünnung	Leitfähigkeit spezifische	Leitfähigkeit molare
2 Mol Triäthylamin	$-20°$	10	$67 \cdot 10^{-6}$	0·67
		100	$32 \cdot 10^{-6}$	3·2
1 Mol Thionylchlorid	$-20°$	10	$1{·}6 \cdot 10^{-6}$	0·016
		100	$1{·}24 \cdot 10^{-6}$	0·124
	$-68°$	10	$13{·}1 \cdot 10^{-6}$	0·13
		100	$7{·}8 \cdot 10^{-6}$	0·78

Außerdem seien noch weitere Messungen über die Leitfähigkeit einiger anderer Amine mitgeteilt.

Tabelle 8b. Leitfähigkeit bei einer Verdünnung von 100 Litern pro 2 Mole Amin ($t = -20°$).

Substanz	Leitvermögen spezifisches ($\varkappa \cdot 10^{-6}$)	molares
Diäthylamin[1])	43	4·3
Chinolin[1])	20	2·0
Piperidin[1])	12·5	1·25
Dimethyl-*p*-Phenylendiamin	9·8	0·98
Hydrazobenzol[1])	5	0·5
Tetrahydrochinolin[1])	1	0·1
o-Phenylendiamin	0·49	0·049
Diphenylamin	0·42	0·042

Tabelle 8c. Leitvermögen[1]) bei einer Verdünnung von 10 Litern pro 2 Mole Amin ($t = -20°$).

Amin	Leitvermögen spezifisches ($\varkappa \cdot 10^{-6}$)	molares
Diäthylamin	99	0·99
Piperidin	36	0·36
Tetrahydrochinolin	3·3	0·033

Ob der ungewöhnlich große negative Temperaturkoeffizient beim Thionylchlorid (Tabelle 8a) etwa auf Entmischung zurückzuführen ist, wie sie von BOND und Mitarbeitern[2]) an Systemen aus Tetrahalogeniden und Schwefeldioxyd beobachtet worden ist, konnte nicht mit Sicherheit klargestellt werden.

Die Leitfähigkeiten der Kaliumhexachloroantimonat-, Tetramethylammoniumperchlorat- und Tetramethylammoniumsulfat-Lösungen wurden bei $-12°$ C gemessen. Die Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds war durchschnittlich $2 \cdot 10^{-7}$ reziproke Ohm; die Leitfähigkeiten, besonders die der verdünnten Lösungen, sind also vielleicht etwas zu groß.

Die folgenden Werte sind graphisch interpoliert worden. Die Äquivalentleitfähigkeit von Kaliumhexachloroantimonat wird in

[1]) Nach bisher unveröffentlichten Messungen von Frl. H. KNÖLL, Greifswald.

[2]) P. A. BOND und Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. **48** (1926) 348; **51** (1929) 2910; **56** (1934) 2028.

großen Verdünnungen wahrscheinlich wieder ansteigen und dem Grenzwert der Leitfähigkeit von Kaliumchlorid zustreben.

Tabelle 9.

V	$[(CH_3)_4N]ClO_4$	Molare Leitfähigkeit bei — 12° C $[(CH_3)_4N]_2SO_4$	$K[SbCl_6]$
2	49·7	43·9	43·4
4	53·0	42·3	59·1
8	57·0	42·0	72·6
16	61·3	43·8	80·7
32	67·0	48·2	87·3
64	75·3	60·4	91·4
128	85·0	76·5	95·2
256	99·5	106	97·3
512	113·8	141·6	92·9
1024	129·6	170·3	84·6
2048	145	192	77·1

Greifswald, Chemisches Institut der Universität.

21. Oktober 1938.

Die Chemie in flüssigem Schwefeldioxyd.

10. Mitteilung: Über Molekulargewichte und Assoziation der in flüssigem Schwefeldioxyd gelösten Stoffe.

Von

Gerhart Jander und **Heinz Mesech.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 11. 38.)

Es wird über Untersuchungen berichtet, welche die Größe der Molekulargewichte und die Assoziation bei zahlreichen, anorganischen und organischen Nichtelektrolyten und Elektrolyten behandeln, die in verflüssigtem Schwefeldioxyd gelöst sind. Die Abhängigkeit des Grades der Aufteilung und des Molekulargewichtes von der Molekülbeschaffenheit und von der Art der das Salz bildenden Ionen wird dargelegt. Die Nichtelektrolyte sind gewöhnlich monomolekular gelöst. Ebenso zeigen auch die wenig dissoziierten, „säurenanalogen" Thionylverbindungen einfache Molekulargewichte. Die binären Salze hingegen sind — den VAN 'T HOFFschen i-Faktoren nach zu urteilen — in konzentrierteren Lösungen sämtlich mehr oder weniger weitgehend assoziiert, am meisten die Rhodanide. Bei sehr weitgehenden Verdünnungen nähern sich die i-Faktoren binärer Elektrolyte — wie zu erwarten — offenbar dem Wert 2. Wenig verständliche Vermutungen, die auf Grund von weiter zurückliegenden, nicht genügend umfangreichen Versuchsreihen über den Molekularzustand der in flüssigem Schwefeldioxyd gelösten Elektrolyte mitgeteilt worden sind, werden richtig gestellt.

1. Allgemeine Übersicht über die Fragestellung und die Ergebnisse der Untersuchungen.

In zwei vorhergehenden Veröffentlichungen[1]) wurden die Solvate des Schwefeldioxyds und das Leitvermögen der Lösungen von Substanzen in flüssigem Schwefeldioxyd abgehandelt. Dabei hatte sich gezeigt, daß im allgemeinen die bei anderen Lösungsmitteln gefundenen Gesetzmäßigkeiten auch für das flüssige Schwefeldioxyd Geltung haben. Doch machte sich in vielen Fällen ein spezifischer Einfluß des Lösungsmittels bemerkbar. So konnten viele Abweichungen von den sonst festgestellten Gesetzmäßigkeiten und Erwartungen durch Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften der Lösungsmittel hinreichend erklärt werden. Von diesen physikalischen Größen werden sich z. B. die relativ niedrige Dielektrizitäts-

[1]) G. JANDER und H. MESECH, Z. physik. Chem. (A) **183** (1938) 121; **183** (1938) **255**.

konstante des Schwefeldioxyds, das verhältnismäßig große Volumen der Lösungsmittelmoleküle und die doppelte Ladung der Dissoziationsprodukte $2\,SO_2 \rightleftarrows SO^{2+} + SO_3^{2-}$ auch stark auf den Assoziationsgrad der gelösten Stoffe auswirken.

Besondere Bedeutung für die Assoziation mißt man den zwischen den Lösungsmolekülen herrschenden VAN DER WAALschen Kräften bei. Diese sind in flüssigem Schwefeldioxyd, wie z. B. aus der inneren Verdampfungswärme (83·0 cal/g SO_2) und dem Assoziationsfaktor 1·03[1]) hervorgeht, ziemlich gering. Es ist darum zu erwarten, daß das flüssige Schwefeldioxyd nicht die gleiche depolymerisierende Wirkung hat wie z. B. das Wasser.

So fanden WALDEN und CENTNERSZWER[2]) bei Molekulargewichtsbestimmungen in verflüssigtem Schwefeldioxyd für viele Nichtelektrolyte zwar normale, dagegen bei den binären Elektrolyten trotz ihrer Dissoziation zu große Molekulargewichte. Sie schlossen daraus, daß die Salze in flüssigem Schwefeldioxyd assoziiert sein müßten. Sie teilten die Elektrolyte in zwei Gruppen, in solche, bei denen der VAN 'T HOFFsche Faktor $i = \frac{\text{theoretisch berechenbares Molekulargewicht}}{\text{praktisch gefundenes Molekulargewicht}}$ in konzentrierten Lösungen größer als 1 ist, und in solche, bei denen er kleiner als 1 gefunden wird. Die i-Werte der Alkalisalze waren kleiner als 1 und stiegen mit fortschreitender Verdünnung an. Die i-Werte der Tetramethylammoniumsalze dagegen waren in den konzentrierten Lösungen am größten und nahmen mit steigender Verdünnung ab (vgl. Fig. 2). Sie wiesen darauf hin, daß alle Elektrolyte in flüssigem Schwefeldioxyd dem i-Wert 1 zuzustreben scheinen. Das würde bedeuten, daß die binären Salze auch in den verdünntesten Lösungen bimolekular wären bzw. in Doppel- oder Komplexionen dissoziieren müßten.

Als WALDEN und CENTNERSZWER die Vermutung hinsichtlich des eben diskutierten Grenzwertes für den VAN 'T HOFFschen Faktor ($i = 1$) äußerten, waren zwei Faktoren außer acht gelassen:

1. Die Lösungen, an denen die Messungen ausgeführt wurden, waren noch viel zu konzentriert, um auf die Verhältnisse in sehr verdünnten Lösungen extrapolieren zu können. Die Verdünnung war selten größer als 10 l/Mol.

---

[1]) R. ABEGG und FR. AUERBACH, Handbuch der anorganischen Chemie. Bd. IV, Abt. 1; Hälfte 1 (1927), 360. [2]) P. WALDEN und M. CENTNERSZWER, Z. anorg. allg. Chem. **30** (1902) 145.

2. Gerade bei dieser Verdünnung liegt, wie wir in unserer vorigen Abhandlung[1]) gesehen haben, für viele Elektrolyte das Minimum der molekularen Leitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxyd. Die letzte Spalte der Tabelle 1 zeigt, daß die molekulare Leitfähigkeit den Wert des ersten Maximums erst wieder bei einer viel höheren Verdünnung erreicht, als sie bei den Molekulargewichtsbestimmungen von WALDEN und CENTNERSZWER vorlag. Das bedeutet aber, daß das Ansteigen der i-Werte in diesem Konzentrationsgebiet im wesentlichen durch die Depolymerisation der nicht dissoziierten Moleküle bedingt wird.

Tabelle 1.

Elektrolyt	Verdünnung der Lösung bei dem		
	1. Maximum	Minimum	2. Wert des 1. Maximums
	der molekularen Leitfähigkeit		
$[(CH_3)_4N]J$	4	10	17
KJ	1·5	8	29
KBr	0·75	8	64
$[NH_4]SCN$	0·5	—	120
$[(C_2H_5)H_3N]Br$	0·8	8	58

Die Vermutung WALDENs hinsichtlich des Grenzwertes für den VAN 'T HOFFschen Faktor $i = 1$ wird also den tatsächlich vorliegenden Verhältnissen nicht gerecht. Unsere Messungen zeigen demgemäß auch, daß mit steigender Verdünnung:

1. die i-Werte der Alkalisalze den Wert 1 überschreiten und

2. die i-Werte der Tetramethylammoniumsalze, die anfänglich größer als 1 sind, dann aber abnehmen, nach Durchlaufen eines Minimums wieder ansteigen. Damit dürfte dasjenige Resultat der früheren Messungen, das am wenigsten verständlich erschien, durch Vermehrung der Molekulargewichtsbestimmungen bis zu weitergehenden Verdünnungen herab richtig gestellt und verständlich gemacht sein. Die i-Werte nähern sich offenbar alle dem Grenzwert 2.

Nun muß allerdings in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen werden, daß unsere i-Werte im allgemeinen größer sind als die von WALDEN und CENTNERSZWER bestimmten. Die Differenzen liegen meist außerhalb der Fehlergrenzen, obwohl diese nicht unerheblich sind. Dazu ist folgendes zu sagen. Die i-Werte von

[1]) G. JANDER und H. MESECH, Z. physik. Chem. (A) 183 (1938) 255.

Walden und Centnerszwer sind um 3% zu klein, da von ihnen als Konstante der molaren Siedepunktserhöhung des Schwefeldioxyds der Wert 1·50 benutzt wurde, während der Berechnung unserer Messungen der Wert 1·45 zugrunde gelegt wurde. Dieser Unterschied reicht aber zur Erklärung allein nicht aus. Worauf die darüber hinausgehenden Abweichungen zurückzuführen sind, kann nur schwer eindeutig erklärt werden, jedenfalls sind sie aber nur quantitativer, nicht qualitativer, wesentlicher Art.

2. Abhängigkeit des Grades der Aufteilung und des Molekulargewichts in flüssigem Schwefeldioxyd von der Molekülbeschaffenheit des gelösten Stoffes.

a) Nichtelektrolyte.

Man kann die chemischen Verbindungen nach ihrem elektrochemischen und osmotischen Verhalten in flüssigem Schwefeldioxyd — wie auch bei Verwendung vieler anderer Lösungsmittel — in zwei Gruppen teilen, in Nichtelektrolyte und Elektrolyte. Die Gruppe der Nichtelektrolyte umfaßt in flüssigem Schwefeldioxyd sowohl organische wie anorganische Verbindungen.

Fast alle Nichtelektrolyte sind in flüssigem Schwefeldioxyd monomolekular gelöst. Die kleinen Abweichungen der i-Werte von 1 liegen meist innerhalb der Fehlergrenzen. Einfache Molekulargewichte wurden gefunden bei aromatischen Kohlenwasserstoffen und einigen

Tabelle 2. Übersicht über die i-Werte von Nichtelektrolyten.

Substanz	Formel	i-Werte bei der Verdünnung $V=$ 2	8	32
Acetanilid	$C_6H_5-NH\cdot CO\cdot CH_3$ (Benzolring)	0·99	1·00	1·03
Naphthalin	(Naphthalinringe)	0·99	1·03	1·01
Toluol	$C_6H_5-CH_3$ (Benzolring)	1·07	—	—
ω-Chloracetophenon	$C_6H_5-CO\cdot CH_2Cl$ (Benzolring)	1·05	1·03	0·89
Acetylchlorid	CH_3COCl	0·83	0·75	—
Tetraäthylharnstoff	$OC\begin{smallmatrix}N(C_2H_5)_2\\N(C_2H_5)_2\end{smallmatrix}$	1·08	1·01	0·90
Antimontrichlorid	$SbCl_3$	—	1·09	1·11
Antimonpentachlorid	$SbCl_5$	0·91	0·88	—
Zinntetrachlorid	$SnCl_4$	—	1·00	—
Wasser	H_2O	0·62	0·64	—

ihrer Derivate, ferner bei Weinsäuredibutylester, Säureanhydriden[1]), Säurechloriden (die stärkeren Abweichungen vom erwarteten i-Wert beim Acetylchlorid beruhen wohl größtenteils auf dessen leichter Flüchtigkeit), den Halogeniden mehrwertiger Elemente wie Antimontrichlorid, Antimonpentachlorid und Zinntetrachlorid (Tabelle 2).

Dagegen sind organische Säuren wie Eisessig und Benzoesäure[1]), obwohl sie in flüssigem Schwefeldioxyd nur äußerst schlechte Leiter sind, ferner auch Wasser zum Teil bimolekular gelöst.

b) Elektrolyte.

α) Salze.

Die Gruppe der Elektrolyte kann wiederum — parallel dem Verhalten der Stoffe in wässerigen oder anderen „wasserähnlichen" Lösungen — in Salze, basenanaloge und säurenanaloge Substanzen unterteilt werden. Die ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmungen der Salze sind bis auf eine Ausnahme nur an 1-1-wertigen Elektrolyten ausgeführt worden. Es handelt sich durchweg um die genügend löslichen Alkalisalze, die substituierten Ammonium- und Triphenylmethylsalze.

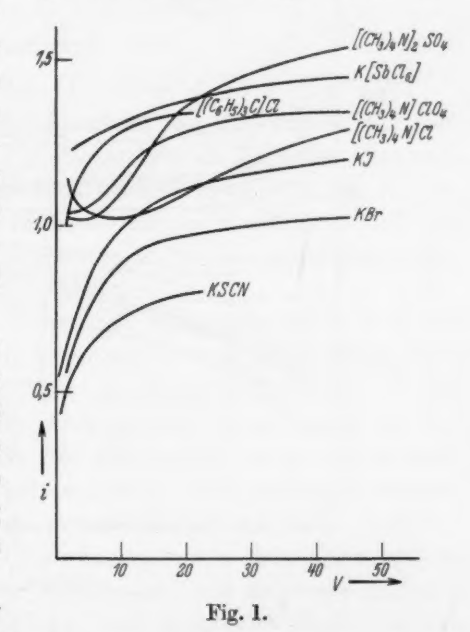


Fig. 1.

Die Abhängigkeit der i-Werte von der Verdünnung veranschaulichen die Tabelle 3 und die Fig. 1. Aus ihnen geht klar hervor, daß die i-Werte mit steigender Verdünnung nicht dem Grenzwert 1, sondern dem Wert 2 zustreben.

Im folgenden wird nun der Einfluß der Ionen auf die Größe der i-Werte verfolgt. Da die erwähnten quantitativen Unterschiede zwischen unseren i-Werten und denen von Walden und Centnerszwer eine direkte Zusammenstellung nicht erlauben, müssen wir den Vergleich an Hand zweier Figuren (Fig. 1 und 2) ausführen.

[1]) Vgl. auch E. Beckmann und F. Junker, Z. anorg. allg. Chem. **55** (1907) 381.

Tabelle 3.

Elektrolyt	*i*-Werte der Salze bei der Verdünnung					
	1	2	4	8	16	32
$K[SCN]$	0·43	0·50	0·61	0·70	0·78	—
KBr	—	0·55	0·67	0·85	0·95	1·01
KJ	0·54	0·63	0·77	0·95	1·08	1·17
$K[SbCl_6]$	—	1·23	1·25	1·28	1·36	1·42
$[(CH_3)_4N]Cl$	—	1·14	1·05	1·03	1·06	1·22
$[(CH_3)_4N]ClO_4$	—	1·04	1·04	1·10	1·26	1·33
$[(CH_3)_4N]_2SO_4$	—	1·03	1·02	1·05	1·27	1·47
$[(C_6H_5)_3C]Cl$	—	0·99	1·14	1·26	1·30	(1·30)

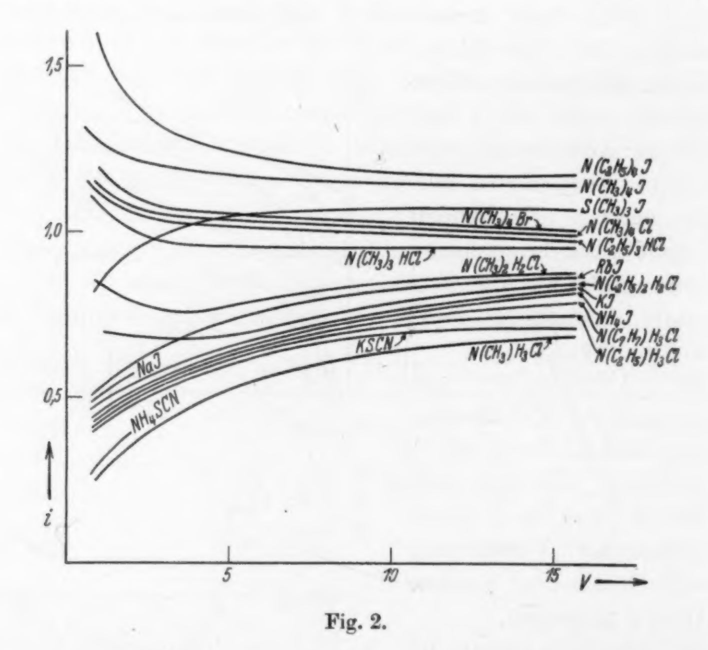


Fig. 2.

Fig. 1 enthält die *i*-Werte der schon in der Tabelle 3 aufgeführten Salze. Fig. 2 ist der bereits zitierten Arbeit von Walden und Centnerszwer entnommen. Die Salze mit einem gemeinsamen Ion werden bei der Verdünnung 16 l/Mol verglichen, wobei die zugehörenden Ionen nach steigenden *i*-Werten geordnet sind. Die Ergebnisse bringt Tabelle 4.

Tabelle 4.

Nach Figur	Gemeinsames Ion	Die i-Werte steigen in der Reihe der Ionen
1	K^+	$SCN^- - Br^- - J^- - SbCl_6^-$
2		$SCN^- - J^-$
1	$(CH_3)_4N^+$	$Cl^- - ClO_4^- - (SO_4)^{2-}$
2		$Cl^- - Br^- - J^-$
2	J^-	$K^+ - Rb^+ - [S(CH_3)_3]^+ - [(CH_3)_4N]^+ - [(C_2H_5)_4N]^+$
2	Cl^-	$[(CH_3)H_3N]^+ - [(CH_3)_2H_2N]^+ - [(CH_3)_3HN]^+ - [(CH_3)_4N]^+$
1		$[(CH_3)_4N]^+ - [(C_6H_5)_3C]^+$

Die Resultate der Tabelle 4 besagen, daß die i-Werte bei $V = 16$ in folgenden Reihen zunehmen:

a) durch Variation der Anionen

$$SCN^- - Cl^- - Br^- - J^- - SbCl_6^-;$$

b) durch Variation der Kationen

$$K^+ - Rb^+ - [S(CH_3)_3]^+ - [(CH_3)_4N]^+ - [(C_2H_5)_4N]^+ - [(C_6H_5)_3C]^+.$$

Die Reihen haben fast dasselbe Aussehen wie die, welche das steigende Dissoziationsvermögen der Elektrolyte in flüssigem Schwefeldioxyd bei Variation des einen Ions kennzeichnen (vgl. die vorhergehende 9. Mitteilung!). Wir müssen darum annehmen, daß die Unterschiede in den i-Werten stark durch den Dissoziationsgrad beeinflußt werden.

Da dieser nur in einigen Fällen und auch dann meist nicht für $-10°$ C bekannt ist, ist eine Berechnung des Assoziationsgrades einstweilen noch nicht möglich. Man kann daher an Hand der i-Werte bisher nur folgende qualitative Abschätzung vornehmen. Bei der Verdünnung von 32 l/Mol sind die Elektrolyte immer noch weitgehend zu Doppelmolekülen polymerisiert. Den kleinsten Assoziationsgrad scheinen Kaliumhexachloroantimonat ($KSbCl_6$) und Triphenylmethylchlorid $(C_6H_5)_3CCl$ zu besitzen, von denen das letztere allerdings bei der angegebenen Verdünnung nur zu einem geringen Bruchteil in der Salzform vorliegt. Mit steigender Konzentration nimmt die Assoziation stark zu. Den größten Wert erreicht sie bei Kaliumrhodanid, bei dem man mit einer Assoziation zum dreifachen oder gar noch weitgehender vielfachen Molekulargewicht zu rechnen hat.

In der Gruppe der Kaliumsalze scheint die Polymerisation in der Reihe $SCN^- - Br^- - J^- - [SbCl_6]^-$ abzunehmen. Weiter erkennt

man, daß auch die stark dissoziierenden Tetramethylammoniumsalze erheblich assoziiert sind.

Einen Zusammenhang zwischen Assoziation und Solvatation könnte man eventuell bei den Rhodaniden vermuten. Von diesen existieren bekanntlich im festen Zustand Solvate der Form $2\,Me^{I}\cdot(SCN)\cdot 1\,SO_2$, eine Zusammensetzung, welche auf die Bildung von Doppelmolekülen hinweisen könnte.

Die Abhängigkeit der osmotischen Werte von der Ionenladung konnte nicht nachgeprüft werden, da 2-2-wertige Salze mit genügender Löslichkeit bisher nicht aufgefunden wurden[1]).

β) Thionylverbindungen.

An säurenanalogen Thionylverbindungen wurden bezüglich ihres Molekularzustandes nach der Methode der Siedepunktserhöhung untersucht: Thionylchlorid, Thionylacetat, Thionylsulfat und komplexe Verbindungen zwischen Thionylchlorid und Antimontrichlorid bzw. Antimonpentachlorid. Für die einfachen Thionylverbindungen wurden in flüssigem Schwefeldioxyd etwas kleinere i-Werte als 1 gefunden (Tabelle 5). Da diese Substanzen alle etwas flüchtig sind,

Tabelle 5. Thionylverbindungen.

Substanz	Formel	i-Wert bei der Verdünnung 2	8	32
Thionylchlorid	$SOCl_2$	0·98	(0·85)	(0·78)
Thionylacetat	$SO(OCOCH_3)_2$	0·95	—	—
Thionylsulfat	$SO_2(SO_3)_x$	0·89	—	—
Thionylhexachloro-antimonat	$\begin{Bmatrix} 1\ SOCl_2 \\ 2\ SbCl_5 \end{Bmatrix}$	—	2·85	2·36
Thionylhexachloro-antimonit	$\begin{Bmatrix} 3\ SOCl_2 \\ 2\ SbCl_3 \end{Bmatrix}$	3·98	4·26	4·18

kann man die geringe Abweichung von dem i-Wert 1 wohl hauptsächlich auf die Flüchtigkeit zurückführen. Sie sind als bei weitem überwiegend monomolekular gelöst zu betrachten.

Auffallend ist dieser Befund für das Thionylsulfat, für das aus analytischen Bestimmungen dargestellter Präparate und besonders aus Leitfähigkeitstitrationen von Auflösungen des Schwefeltrioxyds in Schwefeldioxyd mit Diäthylamin die Formel $SO(S_2O_7)$[2]) wahrscheinlich gemacht worden ist.

---

[1]) Näheres im experimentellen Teil! [2]) M. Werth, Diss., Greifswald 1938.

Während Kaliumhexachloroantimonat, das Salz der hypothetischen Thionylverbindung $SO(SbCl_6)_2$, in konzentrierten Lösungen sehr stabil ist[1]), geben die osmotischen Werte bei Berücksichtigung der Fehlerquellen keinen Anhalt für die Existenz der oben formulierten komplexen Sulfitosäure in Lösungen von Thionylchlorid und Antimonpentachlorid in flüssigem Schwefeldioxyd. Das steht im Einklang mit einer nur geringen Zunahme der Leitfähigkeit bei Zugabe von Thionylchlorid zu Antimonpentachloridlösungen. Dagegen ist das folgende Gleichgewicht zwischen Thionylchlorid und Antimontrichlorid in konzentrierten Lösungen zum Teil nach der rechten Seite hin verschoben:

$$3\,SOCl_2 + 2\,SbCl_3 \rightleftarrows (SO)_3(SbCl_6)_2.$$

In der Tat gehört diese Komplexverbindung zu den stärksten bis jetzt bekannten säurenanalogen Verbindungen[2]).

Auf die Molekulargewichtsbestimmungen der „basenanalogen" Amine in flüssigem Schwefeldioxyd wird in einer später folgenden Abhandlung, die sich besonders mit der Konstitution und dem Verhalten der eigenartigen Thionyldiammoniumverbindungen befaßt, näher eingegangen werden.

3. Zusammenfassung.

Zusammenfassend kann über den Molekularzustand von Substanzen, die in flüssigem Schwefeldioxyd gelöst sind, folgendes ausgesagt werden:

Die Nichtelektrolyte sind gewöhnlich monomolekular gelöst. Ebenso besitzen auch die sehr wenig dissoziierten Thionylverbindungen in Schwefeldioxydlösungen einfache Molekulargewichte. Die binären Salze sind dagegen, den i-Werten nach zu urteilen, in konzentrierten Lösungen sämtlich mehr oder weniger weitgehend assoziiert. Die größte Polymerisation finden wir bei den Rhodaniden, deren Assoziationsfaktor erheblich größer als 2 sein muß.

Die i-Werte der Tetramethylammoniumsalze nehmen in konzentrierten Lösungen einen anomalen Verlauf. Sie steigen mit zunehmender Konzentration weit über 1 an. Die Frage, ob diese Zunahme etwa einer Erhöhung der Dissoziation zuzuschreiben ist, wie sie aus dem ebenfalls anomalen Maximum der molekularen Leit-

---

[1]) Vgl. auch die diesbezüglichen i-Werte in Tabelle 3. [2]) G. Jander und H. Immig, Z. anorg. allg. Chem. **233** (1937) 302.

fähigkeit abgeleitet werden könnte, oder ob der Grund in einem Versagen der osmotischen Gesetze zu suchen ist, muß offen bleiben. Dagegen kann mit Sicherheit angenommen werden, daß die *i*-Werte aller binären Elektrolyte in großen Verdünnungen schließlich den Wert 1 überschreiten und erwartungsgemäß dem Grenzwert 2 zustreben.

Anzeichen dafür, daß die zweiwertigen Lösungsmittelionen (SO^{2+} und SO_3^{2-}) die Assoziation und Dissoziation der Salze und Thionylverbindungen in besonderer Weise beeinflussen, konnten nicht gefunden werden.

4. Experimentelle Durchführung der Molekulargewichtsbestimmungen.

a) Über die Methode.

Für die Molekulargewichtsbestimmungen wurde die auch von Walden und Centnerszwer angewendete Dampfstrommethode benutzt. Die Methode der Gefrierpunktserniedrigung erschien trotz

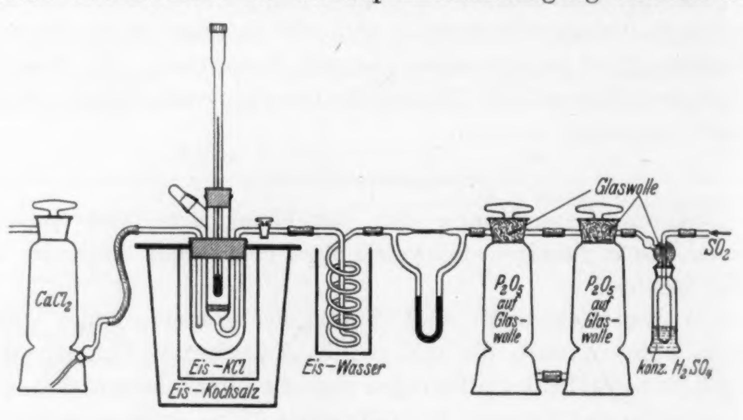


Fig. 3.

ihrer Vorzüge wegen der geringen Löslichkeit und Lösungsgeschwindigkeit vieler Substanzen in der Nähe des Gefrierpunktes von Schwefeldioxyd sowie wegen der Schwierigkeit, die tiefe Badtemperatur konstant zu halten, weniger geeignet. Um die Kondensation größerer Schwefeldioxydmengen zu vermeiden, wurde das zum Heizen verwendete Gas einer Stahlbombe entnommen, zum Trocknen durch konzentrierte Schwefelsäure, ein Glaswollefilter und zwei Phosphorpentoxyd-Trockentürme geschickt. Es durchströmte dann ein Differentialmanometer, mit dessen Hilfe eine aus Vorversuchen ermittelte,

optimale Strömungsgeschwindigkeit konstant gehalten wurde. Das Gas passierte darauf ein mit Eiswasser gekühltes Schlangenrohr und trat schließlich mit genügend tiefer und konstanter Temperatur in das Siedegefäß (vgl. die nebenstehende Skizze der Versuchsanordnung). Durch eine Glasfritte wurde eine sehr feine Blasenverteilung und ein sehr lebhaftes Sieden erzielt, was außerdem die Auflösung der eingewogenen Substanzen sehr beschleunigte. Sonst hatte das Siedegefäß die von WALKER und LUMSDEN[1]) angegebene Form. Als Kältebad diente ein Kaliumchlorid-Kryohydratbad, dessen Temperatur nur etwa 1° unterhalb des Siedepunktes von flüssigem Schwefeldioxyd liegt. Das für die Molekulargewichtsbestimmungen benötigte Lösungsmittel war jeweils unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit aus einem Kondensationsgefäß in das Siedegefäß hinübergedrückt und mittels einer geeichten Millimeterteilung gemessen worden. In der Regel wurden 40 bis 44 cm^3 verwendet. Blindversuche zeigten, daß die Lösungsmittelmenge in $^1/_2$ Stunde — die eigentlichen Messungen überschritten diese Zeit selten — bis zu 2% abnahm. Bei den Elektrolyten, die mit dem Lösungsmittel Verbindungen eingehen, ist die Verdampfung wegen Entwicklung einer nicht unbeträchtlichen Lösungswärme allerdings häufig stärker.

Die Temperaturen wurden an einem selbstgeeichten, in $^1/_{100}$ Grade unterteilten Beckmann-Thermometer mit einer Lupe abgelesen. Es wurde darauf geachtet, daß der Quecksilberfaden beim Siedepunkt des Lösungsmittels in der Nähe der 2°-Teilung stand. Die Temperaturen stellten sich nach der Substanzzugabe fast immer sehr rasch konstant ein. Die einzelnen Teile der Apparatur waren Glas an Glas durch starken Druckschlauch, der von Zeit zu Zeit erneuert wurde, verbunden.

Die Meßgenauigkeit des Lösungsmittelvolumens betrug 0·2 bis 0·3 cm^3 = 0·6%. Bei der Temperaturmessung konnten $^2/_{1000}$ Grad sicher geschätzt werden. Als Volumen wurden in der Regel die nach der Ablesung der Nulltemperatur gemessene Lösungsmittelmenge eingesetzt. Es ergibt sich daher theoretisch eine Meßgenauigkeit von ±3% für eine $^1/_2$ norm. Lösung, von 10% für eine $^1/_{50}$ norm. Lösung. Praktisch freilich wird wohl die Genauigkeit infolge der Mängel, die der Methode anhaften, wie z. B. der Inkonstanz des Luftdruckes, diese Fehlergrenzen mitunter überschreiten. Vor allen Dingen dürfte bei verhältnismäßig tief siedenden Flüssigkeiten, in erster Linie bei einigen Aminen, die Genauigkeit geringer sein. Davon

[1]) J. WALKER und J. S. LUMSDEN, J. chem. Soc. London 73 (1898) 502.

abgesehen aber liefert die Dampfstrommethode gewöhnlich innerhalb der obengenannten Fehlergrenze durchaus reproduzierbare Resultate. Ihre Hauptvorzüge sind gerade für flüssiges Schwefeldioxyd rasche Auflösung der eingewogenen Substanzen und schnelle Einstellung konstanter Temperaturen. Ihre größten Nachteile sind bei der Bestimmung tief siedender Flüssigkeiten deren Flüchtigkeit und — wie bei allen ebullioskopischen Methoden — die Beschränkung auf verhältnismäßig konzentrierte Lösungen.

Die Berechnung der Molekulargewichte erfolgte nach der Formel $M = \frac{E \cdot s \cdot 1000}{d \cdot L \cdot \vartheta}$. In dieser Formel und den später folgenden tabellarischen Übersichten bedeuten

m = Molarität der Lösung = Mol/Liter,

V = Verdünnung = l/Mol,

M = gefundenes Molekulargewicht;

E = molekulare Siedepunktserhöhung = 1·45/1000 g Lösungsmittel (von Beckmann empirisch ermittelt). Nach der van 't Hoffschen Formel $E = \frac{0{\cdot}0198\, T^2}{W}$ (W = latente Verdampfungswärme = 95·5 cal/g SO_2, T = 263·2°) ergibt sich der Wert 1·434. Da die Molarität auf 1000 cm³ bezogen ist, hat E/d den Wert 1·45/1·462 = 0·992.

s = Gewicht der gelösten Substanz in Gramm,

d = Dichte des Schwefeldioxyds beim Siedepunkt = 1·462,

L = Volumen des Lösungsmittels nach der Ablesung der Nulltemperatur, bei solvatisierten Elektrolyten meist gleich Volumen der Lösung,

ϑ = Siedepunktserhöhung.

Die Formel gilt zwar nicht mehr streng für konzentrierte Lösungen, aber sie erlaubt doch, vergleichende Aussagen zu machen. Der van 't Hoffsche Faktor i ergibt sich aus dem Verhältnis von $\frac{\text{berechnetem Molekulargewicht}}{\text{beobachtetem Molekulargewicht}}$.

b) Die Durchführung der Molekulargewichtsbestimmungen und die Ergebnisse.

Um die Brauchbarkeit der Methode zu prüfen, besonders aber, um die günstigste Strömungsgeschwindigkeit zu ermitteln, wurden eine große Anzahl von Probemessungen an Lösungen von Naphthalin, Acetanilid und Toluol ausgeführt. Die i-Werte liegen unabhängig von der Konzentration in der Nähe von 1. Während sehr konzentrierte Lösungen immer brauchbare Werte geben, spielt bei verdünnten

Lösungen die Konstanthaltung der Strömungsgeschwindigkeit eine große Rolle. Die i-Werte wurden bei sehr großer Strömungsgeschwindigkeit — besonders beim Vorliegen der verdünntesten Lösungen — zu klein. Bei der schließlich ermittelten, optimalen Strömungsgeschwindigkeit wurden innerhalb der Fehlergrenzen sehr gut reproduzierbare Werte erhalten. Auf die Wiedergabe dieser Versuche sei hier verzichtet.

Im folgenden werden nunmehr die Ergebnisse neuer Molekulargewichtsbestimmungen von organischen und anorganischen Nichtelektrolyten und Elektrolyten in Tabellenform gebracht:

Tabelle 6. Molekulargewichtsbestimmungen an Nichtelektrolyten.

s	L	ϑ	m	V	$M_{beob.}$	i
		ω-Chloracetophenon. $M_{ber.} = 154·5$.				
0·1812	44·3	0·023	0·026	37·8	176	0·88
0·3978	—	0·053	0·058	17·2	168	0·92
0·8661	—	0·129	0·127	7·9	150	1·03
2·2761	—	0·346	0·333	3·0	148	1·05
		Acetylchlorid. $M_{ber.} = 78·5$. Sdp. 51°.				
0·3211	43·8	0·071	0·093	10·7	102	0·77
0·4661	—	0·097	0·136	7·4	109	0·72
0·6721	—	0·140	0·195	5·1	109	0·72
0·9987	—	0·220	0·291	3·4	103	0·76
2·0119	—	0·480	0·584	1·7	94·8	0·83
0·2749	42·7	0·060	0·082	12·2	106	0·74
0·5195	—	0·121	0·155	6·5	100	0·79
1·0536	—	0·252	0·314	3·2	96·8	0·81
1·6061	—	0·395	0·479	2·1	94·5	0·83
2·6384	—	0·669	0·787	1·3	91·6	0·86
		Tetraäthylharnstoff. $M_{ber.} = 172$. Sdp. 205°.				
0·1422	41·0	0·017	0·020	49·7	202	0·85
0·2946	—	0·038	0·042	23·9	188	0·92
0·5011	—	0·067	0·071	14·1	181	0·95
0·9858	—	0·142	0·140	7·1	168	1·02
2·8387	—	0·359	0·339	2·9	161	1·07
		Antimontrichlorid; vorher destilliert bei 218°. $M_{ber.} = 228·3$.				
0·1326	47·5	0·012	0·012	81·5	231	0·99
0·3736	—	0·038	0·035	29·0	205	1·11
0·6078	—	0·060	0·056	17·8	211	1·08
1·1025	—	0·112	0·101	9·9	205	1·11
1·7500	—	0·179	0·161	6·2	212	1·07
2·5273	—	0·259	0·234	4·3	204	1·12
		Antimonpentachlorid; im Vakuum destilliert. $M_{ber.} = 299·3$.				
0·6498	42·5	0·039	0·051	19·6	389	0·77
1·4165	—	0·097	0·112	8·95	342	0·87
3·8442	—	0·273	0·302	3·3	328	0·91
7·4132	—	0·526	0·583	1·7	329	0·91
		Zinntetrachlorid. $M_{ber.} = 260·7$. Sdp. 114°.				
1·7672	42·8	0·157	0·158	6·31	261	1·00

Zu den in der vorstehenden Tabelle 6 niedergelegten Molekulargewichtsbestimmungen seien noch die folgenden Anmerkungen gegeben.

Die VAN 'T HOFFschen Faktoren *i* dürften beim Acetylchlorid wegen dessen verhältnismäßig großer Flüchtigkeit zu niedrig ausgefallen sein. Der richtige *i*-Wert ist offenbar 1. Das gleiche gilt für Antimonpentachlorid. Möglicherweise finden auch in mehr oder weniger kleinem Umfange Umsetzungen zwischen dem Lösungsmittel und den gelösten Stoffen statt von folgender Art:

$$2\,CH_3COCl + 2\,SO_2 \rightleftarrows (CH_3COO)_2SO + SOCl_2$$
$$SbCl_5 + SO_2 \rightleftarrows SbOCl_3 + SOCl_2$$

Wir haben auch versucht, das Molekulargewicht des Siliciumtetrachlorids $SiCl_4$, das sich klar und ohne äußerlich erkennbare Solvolysereaktion in feuchtigkeitsfreiem, flüssigem Schwefeldioxyd löst, festzustellen. Der Siedepunkt der „Lösung" (42·7 cm³) wurde aber bei wachsender Menge zugesetzten Tetrachlorids wachsend herabgesetzt

s in mg =	0	113·6	295·4	2386·8
Sdp. =	1·753	1·743	1·730	1·650

Die Temperatureinstellungen am BECKMANN-Thermometer dauerten ungewöhnlich lange. Wir haben es in diesem Falle wohl nur mit einer Mischung der beiden Komponenten zu tun. Dafür sprechen auch die Untersuchungen von BOND und STEPHENS[1]), die in dem System Schwefeldioxyd—Siliciumtetrachlorid unterhalb —15° C eine Mischungslücke fanden. In Betracht zu ziehen wäre auch eine mehr oder weniger weitgehende Umsetzung zwischen Siliciumtetrachlorid und dem Lösungsmittel

$$SiCl_4 + SO_2 \rightleftarrows SiOCl_2 + SOCl_2.$$

Hier liegen also wohl einstweilen noch undurchsichtigere, kompliziertere Verhältnisse vor.

Von ganz besonderem Interesse sind Molekulargewichtsbestimmungen des Wassers in flüssigem Schwefeldioxyd. Wasser bzw. Eis löst sich in flüssigem Schwefeldioxyd von —10° C nicht sehr schnell auf. Da einerseits wegen der geringen Lösungsgeschwindigkeit des Wassers die Messungen sich bis auf zwei Stunden ausdehnten, andererseits die Volumenzunahme der Lösung durch die Wassereinwaage

[1]) P. A. BOND und W. R. STEPHENS, J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 2910.

klein war, wurde bei der Berechnung des Molekulargewichtes für L das Volumen der Lösung eingesetzt.

Tabelle 7. Molekulargewichtsbestimmung des Wassers. $M_{ber.}=18$.

s	L	ϑ	m	V	$M_{beob.}$	i
0·0412	43·65	0·033	0·052	19·0	28·4	0·634
0·0824	43·55	0·059	0·105	9·5	31·8	0·565
0·1236	42·95	0·100	0·161	6·2	28·7	0·628
0·2472	42·7	0·207	0·321	3·1	27·7	0·650
0·5356	42·1	0·411	0·707	1·4	30·5	0·590
0·0444	43·4	0·038	0·057	17·6	26·7	0·674
0·0888	43·1	0·078	0·114	8·7	26·0	0·692
0·1332	42·7	0·115	0·173	5·8	26·9	0·670
0·2664	42·4	0·220	0·348	2·9	28·3	0·636
0·5328	41·45	0·432	0·715	1·4	29·5	0·610
						Mittel: 0·635

Nach diesen Befunden liegt also das Wasser in flüssigem Schwefeldioxyd — merkwürdigerweise scheinbar unabhängig von der Konzentration — weitgehend „bimolekular" gelöst vor.

Tabelle 8. Molekulargewichtsbestimmungen an Elektrolyten.

Substanz	Berechnetes Molekulargewicht	Verdünnung V	VAN 'T HOFFsche Faktoren i verschiedener Versuchsreihen			Mittelwert des Faktors
			i_1	i_2	i_3	i_m
KJ	166	1	—	0·58	0·51	0·54
		2	0·62	0·67	0·60	0·63
		4	0·75	0·81	0·76	0·77
		8	0·91	0·98	0·95	0·95
		16	1·05	1·12	1·07	1·08
		32	1·16	—	1·18	1·17
KBr	119	2	0·55	0·55		0·55
		4	0·69	0·65		0·67
		8	0·87	0·83		0·85
		16	0·95	0·95		0·95
		32	0·98	1·04		1·01
$K(SCN)$	97	0·5	0·44	—		0·44
		1·0	0·47	0·40		0·43
		2	0·53	0·48		0·50
		4	0·62	0·61		0·61
		8	0·69	0·71		0·70
		16	—	0·78		0·78
$K[SbCl_6]$	373·6	2	1·23	1·24		1·23
		4	1·25	1·26		1·25
		8	1·28	1·29		1·28
		16	1·35	1·37		1·36
		32	1·41	1·44		1·42

Tabelle 8 (Fortsetzung).

Substanz	Berechnetes Molekulargewicht	Verdünnung V	VAN 'T HOFFsche Faktoren i verschiedener Versuchsreihen i_1	i_2	i_3	Mittelwert des Faktors i_m
$[(CH_3)_4N]Cl$	109·5	2	1·14			1·14
		4	1·05			1·05
		8	1·03			1·03
		16	1·06			1·06
		32	1·22			1·22
$[(CH_3)_4N]ClO_4$	173·5	2	1·04	1·04		1·04
		4	1·04	1·05		1·04
		8	1·11	1·09		1·10
		16	1·27	1·25		1·26
		32	1·34	1·32		1·33
$[(C_6H_5)_3C]Cl$	278·5	2	—	0·99		0·99
		4	1·16	1·13		1·14
		8	1·27	1·25		1·26
		16	1·33	1·27		1·30
		32	1·33	1·28		1·30
$[(CH_3)_4N]_2SO_4$	244	2	1·05	1·02		1·03
		4	1·03	1·02		1·02
		8	1·07	1·04		1·05
		16	1·32	1·23		1·27
		32	1·44	1·51		1·47
		64	1·57	—		1·57

Die Molekulargewichtsbestimmungen an den in der Tabelle 8 aufgeführten Elektrolyten sind in der gleichen Weise durchgeführt worden wie die an organischen und anorganische Nichtelektrolyten. Auf die Wiedergabe der Einzelwerte wurde aus Gründen der Raumerparnis verzichtet; es wurden nur die bei verschiedenen Versuchsreihen und für bestimmte Verdünnungen intrapolierten i-Werte mitgeteilt. Die Mittelwerte dieser i-Faktoren (i_m) sind für die früher gebrachte Fig. 1 verwendet worden.

Es wurden auch Molekulargewichtsbestimmungen an einigen löslicheren Acetaten vorgenommen. Die Durchführung der Molekulargewichtsbestimmung mit Ammonacetat war wegen allzu geringer Lösungsgeschwindigkeit des Salzes nicht einwandfrei möglich. Vom Thalloacetat wurde nach der von RUFF und GEISEL[1]) angegebenen Methode eine Lösung hergestellt, die etwa 200 mg Salz in 50 cm³

[1]) O. RUFF und E. GEISEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **39** (1906) 828.

flüssigem Schwefeldioxyd enthielt. Das Thalloacetat wurde später als Thallojodid bestimmt. Der Siedepunkt dieser Lösung wurde verglichen mit dem von ebenso behandeltem, aber reinen Schwefeldioxyd. An Stelle eines berechneten Molekulargewichts 263 ergab sich 310; der i-Wert für Thalloacetat ist danach also 0·85. Die Auflösung des Thalloacetats war aber wie die fast aller Acetate in flüssigem Schwefeldioxyd schwach getrübt.

Mitteilungen über die i-Werte 2-2-wertiger Elektrolyte in flüssigem Schwefeldioxyd können einstweilen noch nicht gegeben werden. Die 2-2-wertigen Salze erwiesen sich nämlich, soweit mit ihnen Untersuchungen angestellt wurden, als schwerlöslich oder gar praktisch unlöslich: die Sulfate und Carbonate zweisäuriger anorganischer Basen, die Magnesium-, Calcium-, Zink-, Kupfer- und Kobalt-Salze der Maleinsäure, der *o*-Phthalsäure und der Camphersäure u. a. m.

Zum Schluß seien die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmungen an einigen Thionylverbindungen, die „Säureanaloga" sind und in flüssigem Schwefeldioxyd die gleiche wichtige Rolle spielen wie die Säuren in Wasser oder die Ammoniumverbindungen in verflüssigtem Ammoniak, wiedergegeben.

Tabelle 9. Thionylchlorid $SOCl_2$. $M_{ber.} = 119$. Sdp. 79° C.

s	L	ϑ	m	V	$M_{beob.}$	i
0·1645	44·8	0·025	0·031	32·5	145	0·82
0·2513	44·75	0·036	0·047	21·2	155	0·77
0·3662	44·4	0·049	0·069	14·4	167	0·71
0·5908	44·4	0·095	0·112	8·9	139	0·86
1·0733	44·45	0·176	0·203	4·9	136	0·88
1·7660	44·5	0·347	0·334	3·0	114	1·05
4·1552	45·1	0·783	0·775	1·3	117	1·02
0·0951	42·1	0·0160	0·019	52·7	140	0·85
0·2332	42·45	0·039	0·046	21·6	176	0·68
0·3651	41·8	0·057	0·073	13·6	152	0·78
0·6773	41·85	0·114	0·136	7·3	141	0·84
1·1445	42·2	0·202	0·227	4·4	133	0·90
3·8882	42·9	0·698	0·762	1·3	129	0·92

Die i-Werte sind sicher — besonders in verdünnten Lösungen — zu klein, da bei der Einwaage und bei der Messung Thionylchlorid wegen seines niedrigen Siedepunktes verdampfte. (Das Thionylchlorid wurde in einer Wägepipette mit Gummikappenverschluß eingewogen.) Thionylchlorid ist also wahrscheinlich monomolekular gelöst.

Es ist bekannt, daß Säureanhydride, in Wasser gebracht, mehr oder weniger rasch unter Wasseraufnahme reagieren und Säuren bilden:

$$\begin{matrix} CH_3C{=}O \\ \quad\rangle O + HOH \rightleftarrows 2\,CH_3COOH \\ CH_3C{=}O \end{matrix}$$

$$2\,SO_3 + HOH \rightleftarrows H_2S_2O_7.$$

In gleicher Weise reagieren auch zahlreiche saure Oxyde mit dem Lösungsmittel Schwefeldioxyd und liefern die „säureanalogen" Thionylverbindungen[1]):

$$\begin{matrix} CH_3C{=}O \\ \quad\rangle O + SO_2 \rightleftarrows SO(CH_3COO)_2 \\ CH_3C{=}O \end{matrix}$$

$$2\,SO_3 + SO_2 \rightleftarrows SO(S_2O_7).$$

Das Eintreten von Reaktionen in diesem Sinne läßt sich aus Leitfähigkeitsmessungen feststellen und ferner durch konduktometrische Titrationen der Oxydlösungen mit basenanalogen Sulfiten. Die Leitfähigkeitskurven der Lösungen zeigen an den erforderlichen Stellen Knicke. Die im „säureanalogen" Gebiet farblosen Lösungen werden beim Übersschuß basenanaloger, löslicher Sulfite, z. B. des Thionyl-Didiäthylammonium-Sulfits $\{[(C_2H_5)_2HN]_2SO\}SO_3$, gelb. Endlich lassen sich aus den Lösungen der sauren Oxyde in Schwefeldioxyd, nach dem Zusetzen äquivalenter Menge basenanaloger Sulfite, präparativ salzartige Verbindungen erhalten.

Aber die Gleichgewichte in verflüssigtem Schwefeldioxyd sind mehr nach der linken Seite gelegen als die entsprechenden in Wasser. Die Abspaltung von Schwefeldioxyd aus den Thionylverbindungen und die Rückbildung des sauren Oxyds geht verhältnismäßig leicht vor sich. Demgemäß ist es auch bei vielen Thionylverbindungen außerordentlich schwer, sie z. B. durch Abdunsten ihrer Schwefeldioxydlösungen in chemisch reinem Zustande darzustellen. Die Verhältnisse liegen hier nicht unähnlich wie bei den Versuchen, Phosphorsäure H_3PO_4, Schwefelsäure H_2SO_4 und andere Säuren mehr durch Eindampfen ihrer wässerigen Lösungen in chemisch reinem Zustande erhalten zu wollen.

Zur Molekulargewichtsbestimmung wurde eine im Bombenrohr aus Essigsäureanhydrid und Schwefeldioxyd bereitete Lösung des Thionylacetats — ohne vorhergehende Isolierung der Substanz —

[1]) M. Werth, Diss., Greifswald 1938. Vgl. auch G. Jander, Naturwiss. **26** (1938) **793**.

verwendet. Aus den Versuchsdaten der kleinen Tabelle 10 ist zu entnehmen, daß Thionylacetat $SO(CH_3COO)_2$ monomolekular verteilt in der Schwefeldioxydlösung vorliegt, nicht aber, wie weit der oben formulierte Gleichgewichtszustand nach links bzw. rechts verschoben ist.

Tabelle 10. Thionylacetat, Essigsäureanhydrid. $M_{ber.}=102$.

s	L	ϑ	m	V	$M_{beob.}$	i
1·6548	39·8	0·384	0·416	2·4	107	0·95

Die Molekulargewichtsbestimmung des Thionylsulfats wurde ebenso ausgeführt wie die des Thionylacetats.

Tabelle 11. Schwefeltrioxyd SO_3. $M_{ber.}=80$.

s	L	ϑ	m	V	$M_{beob.}$	i
1·49	42·6	0·386	0·437	2·3	89·9	0·89
1·117	42·7	0·274	0·328	3·0	94·9	0·84
						$i_m=0·87$

Aus den i-Werten der tabellarischen Übersicht 11 geht hervor, daß Schwefeltrioxyd bei weitem überwiegend monomolekular verteilt und nur zu einem äußerst geringen Anteil assoziiert in der Schwefeldioxydlösung vorliegt. Der oben formulierte, aus konduktometrischen Titrationen sich ergebende und zum Thionylpyrosulfat führende Gleichgewichtszustand muß also weitgehend nach links verschoben sein.

Das Analogon zur Hexachlorantimonwasserstoffsäure $2H(SbCl_6)$ ist das Thionylhexachlorantimonat $SO(SbCl_6)_2$

$$SOCl_2 + 2\,SbCl_5 \rightleftarrows SO[SbCl_6]_2.$$

Tabelle 12. $SO(SbCl_6)_2$. $M_{ber.}=717·6$. $^1/_3\,M=239·2$.

s	L	ϑ	m	V	$M_{beob.}$	i
0·6811	47·2	0·043	0·020	49·8	333	2·16
1·8944	—	0·139	0·056	17·9	286	2·51
4·9024	—	0·367	0·145	6·9	281	2·56
7·8867	—	0·580	0·233	4·3	286	2·51

Die i-Werte sind wahrscheinlich aus dem schon beim Thionylchlorid und Antimonpentachlorid angeführten Grunde zu klein. Die oben angenommene Komplexverbindung besteht also offenbar nur in sehr geringer Menge. Dieser Befund steht im Einklang mit der geringen Leitfähigkeit der „Verbindung".

Thionylhexachlorantimonit, $(SO)_3[SbCl_6]_2$, Analogon der Säure H_3SbCl_6; $3\ SOCl_2 + 2\ SbCl_3 \rightleftarrows (SO)_3[SbCl_6]_2$. Die Einwaagen wurden getrennt in äquimolekularen Mengen vorgenommen. Ihre Genauigkeit ist deshalb kleiner als gewöhnlich. Dazu kommt wieder der Verdampfungsfehler für Thionylchlorid. Immerhin scheint in konzentrierten Lösungen das Gleichgewicht sich merkbar nach der Seite der Komplexverbindung zu verschieben. Für deren Existenz spricht auch die für Thionylverbindungen gute Leitfähigkeit.

Tabelle 13.

Thionylhexachloroantimonit $(SO)_3[SbCl_6]_2$. $M_{ber.} = 813{\cdot}6$. $^1/_5\ M = 162{\cdot}7$.

s	L	ϑ	m	V	$M_{beob.}$	i
0·533	47·45	0·061	0·014	72·4	183	4·45
1·210	—	0·130	0·031	31·9	195	4·18
4·289	—	0·481	0·111	9·0	187	4·36
13·307	—	1·335	0·345	2·9	209	3·89

Greifswald, Chemisches Institut der Universität.

28. Oktober 1938.

Glimmlichtelektrolyse. X[1]).

Die Verwendung des Wechselstromes.

Von

Alfons Klemenc.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 11. 38.)

Bei der Glimmlichtelektrolyse mit Wechselstrom treten polare Vorgänge sehr stark in den Hintergrund. Der Vergleich der Ergebnisse bei Wechselstrom und Gleichstrom gibt Aufschluß über die elektrochemischen Prozesse beider Stromformen. In beiden ist der apolare Effekt von entscheidender Bedeutung, sie können sich daher gegenseitig ersetzen. Die Elektrolyse von Lösungen verdünnte Schwefelsäure + Kaliumhydrosulfat zeigt den Erwartungen entsprechend sehr hohe Oxydationsausbeuten.

In den vorangegangenen Mitteilungen über Glimmlichtelektrolyse (G.E.) ist diese mit Gleichstrom ausgeführt worden, wobei eine Elektrode in den Gasraum verlegt war. Es steht natürlich nichts im Wege, wenn eine genügende Spannung zur Verfügung steht, beide Elektroden als Gaselektroden auszubilden. Es hat sich gezeigt, daß auch bei diesen experimentellen Bedingungen die G.E. gleichartig verläuft.

Bevor über Versuche dieser Anordnung Mitteilung gemacht werden soll, mögen hier Ergebnisse besprochen werden, welche sich bei Verwendung von Wechselstrom auffinden ließen, als ebenfalls beide Elektroden gleichzeitig im Gasraum sich befanden. Während bei der gewöhnlichen Elektrolyse (Wandelektrolyse), wenn es sich um die Bildung von „umkehrbaren" Elektrolyten handelt, der Wechselstrom keine oder nur eine geringe Ausbeute liefern kann, ist dies bei der G.E. wesentlich anders. Bisher haben wir die Erkenntnis gewonnen, daß bei der G.E. die polaren Effekte im Elektrolyten, wenn diese überhaupt auftreten, von den apolaren um ein Vielfaches übertroffen werden. Es ist daher zu erwarten, daß bei Verwendung

[1]) I. Z. Elektrochem. **20** (1914) 485. II. Z. physik. Chem. **130** (1927) 378. III. Z. physik. Chem. (A) **154** (1931) 385. Z. Elektrochem. **37** (1931) 742. IV. Z. physik. Chem. (A) **166** (1933) 343. V. Z. physik. Chem. (B) **27** (1935) 359. VI. Z. physik. Chem. (A) **179** (1938) 1. VII. Z. physik. Chem. (A) **182** (1938) 91. VIII. Z. physik. Chem. (B) **40** (1938) 252. IX. Z. physik. Chem. (A) **183** (1938) 217.

von Wechselstrom bei der G.E. grundsätzlich dasselbe Verhalten wie beim Gleichstrom sich ergeben wird. Ja es wäre sogar vollständige Gleichheit zu erwarten, wenn polare Effekte bei der G.E. überhaupt nicht vorkommen oder nur wenig sich auswirken. Es ist deshalb verständlich, daß der Vergleich der chemischen Wirkungen in Elektrolytlösungen, welche von den beiden Stromformen hervorgebracht werden, die Erkenntnisse über den polaren und apolaren Effekt bei der G.E. wesentlich vertieft und gegenseitig ergänzt. Bei Verwendung von Gleichstrom sind natürlich die apolaren Vorgänge immer von polaren Vorgängen (mindestens Entwicklung von Sauerstoff oder Wasserstoff) begleitet; bei Wechselstrom braucht dies nicht der Fall sein, hier können faßbare primär polar entstandene Mengen in dem Ausmaß wie sie bei Verwendung von Gleichstrom gebildet werden, nicht vorkommen.

Auch bei Verwendung von Wechselstrom kann bei der gewöhnlichen (Wand-) Elektrolyse polare Wirkung in der Elektrolytlösung vorkommen[1]). In solchen Fällen hat es sich jedoch gezeigt, daß die Natur der Elektrode eine Rolle spielt und die chemische Wirkung wahrscheinlich fast ganz auf die Wechselwirkung des Elektrolyten mit der Elektrode zu verlegen ist. Bei der G.E. mit Wechselstrom fällt natürlich dieser Einfluß vollkommen weg. Es werden sich daher wieder aus dem Vergleich der Ergebnisse die einmal mit Wechselstrom bei der Wandelektrolyse und dann bei der G.E. erhalten werden, Schlüsse über die unmittelbaren Vorgänge an den festen Elektroden gewinnen lassen.

Die Kenntnisse über das Verhalten des Wechselstromes bei der G.E. ist auch von Bedeutung im Hinblick auf eine technische Verwendung dieser Art von Elektrolyse.

In vorliegender Arbeit wird vorerst die allgemeine Methode für die G.E. mit Wechselstrom beschrieben und an dem Beispiel mit verdünnter Schwefelsäure als Elektrolyt, dessen Verhalten bei der G.E. mit Gleichstrom schon gut bekannt ist, experimentell entwickelt.

Experimentelles.

Die Anordnung: das Elektrolysengefäß war dreifach tubuliert, die Nickel-Drahtelektroden waren in Quarzröhrchen oben mit Picein

[1]) F. Pearce und Ch. Couchet, C. R. Acad. Sci. Paris **138** (1904) 361. F. Jirsa, Z. physik. Chem. **94** (1920) 1. C. Collenberg und S. Bodfors, Z. physik. Chem. **101** (1922) 117 (und noch viele andere).

eingekittet, unten reichten sie etwas aus dem Röhrchen heraus. Sie waren mit Gummistopfen im Elektrolysengefäß befestigt. Aus der Mitte des Gefäßes wurde das gebildete Elektrodengas über einen gut wirkenden Spiralkühler, ferner durch die notwendigen Kühlgefäße in die leer gepumpten großen Glaskolben G_1 und G_2 (17 und 23 Liter fassend) geleitet. In der Anordnung, wenn beide Elektroden im

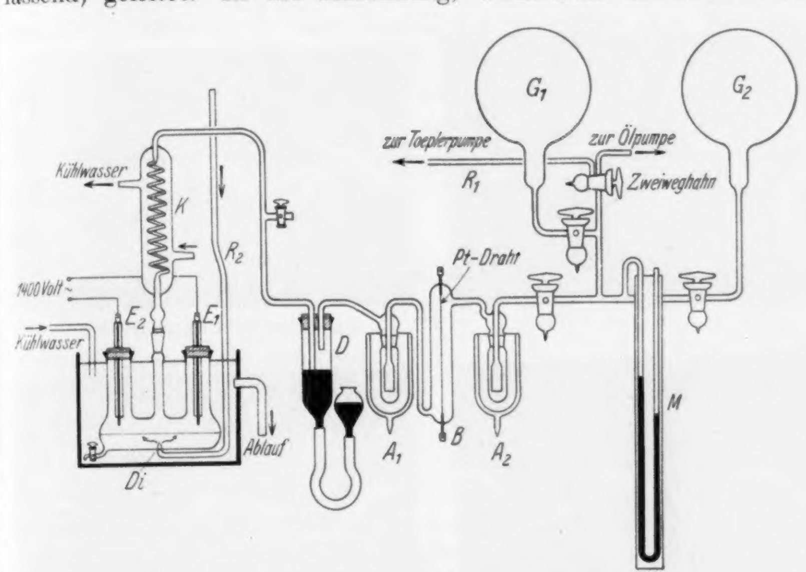


Fig. 1. Vorrichtung für die Glimmlichtelektrolyse mit Wechselstrom, zwei Elektroden im Gasraum, $E_1 E_2$ Nickeldrahtelektroden an die Hochspannung gelegt, K Kühler, D Druckregler mit Quecksilber gefüllt, $A_1 A_2$ Ausfriergefäße ($-82°$ C), B Gefäß zur Verbrennung des Knallgases mit Hilfe eines glühenden Platindrahtes, G_1, G_2 Reservoir-Glaskolben von bekanntem Inhalt (17·3, 23·3 Liter), M Manometer, R_1 Weg zur Töpler-Pumpe für die Entnahme des zur Rührung bestimmten Elektrolysengases, R_2 Weg für die Rührung, Di Glasdiaphragma oder feine Düse.

Gasraum sich befinden, entwickelt sich soviel Gas, daß dieses nicht mehr durch die automatisch wirkende Toeplerpumpe abgepumpt werden kann. Um jedoch das gebildete polare und apolare Gas während der Elektrolyse ebenso rasch wie in den entsprechenden Versuchen mit Gleichstrom abzuführen, dienten die zwei Glaskolben. Die geförderte Gasmenge ergibt sich leicht aus der Kenntnis des Volumens und dem Drucke, welcher am Manometer abgelesen wird. Um den Effekt der Rührung des Elektrolyten zu studieren, dient die Röhre R_2. Durch diese wurde das Elektrolysengas geleitet,

welches in entsprechender Menge aus dem einen Kolben mit Hilfe der Toeplerpumpe entnommen wurde, die dann das Gas in ein Hilfsvorratsgefäß unter entsprechenden Druck setzte. Es kehrte wieder, nachdem es Rührung hervorgerufen, in den ursprünglichen Kolben G_1 und G_2 zurück. Die Röhre R_2 ist an der Stelle, wo sie in das Elektrolysengefäß eintritt, durch ein Glasdiaphragma geschlossen, um eine möglichst gute Rührung des Elektrolyten zu erreichen. Weitere Einzelheiten sind direkt aus der Fig. 1 ersichtlich.

Bei der gewählten Versuchsanordnung zur Ausführung der G.E. mit Hilfe des Wechselstromes war zu überlegen, ob dieser dabei nicht eine Änderung seiner Schwingungsform erfährt. Der Elektrodendurchmesser, das Elektrodenmaterial sind grundverschieden. Es könnte sich deshalb eine verschiedene Zündspannung auf den beiden Polen einstellen. Ferner könnte auch die Brennspannung so verschieden sein, daß sich dadurch eine Gleichrichterwirkung ergeben würde. Wie in Abhandlung VIII ausgeführt, stellt sich über der Elektrolytlösung immer ein normaler Anoden- oder Kathodenfall entsprechend der Polung und unabhängig von der Stromstärke, ein. Es ist dasselbe beim Wechselstrom zu erwarten und auch wirklich so gefunden worden. Der beim Betriebe der G.E. mit Wechselstrom sich ausbildende Glimmfleck auf der Elektrolytlösung brennt vollkommen ruhig und hat ungefähr die gleiche Ausdehnung wie bei Verwendung von Gleichstrom.

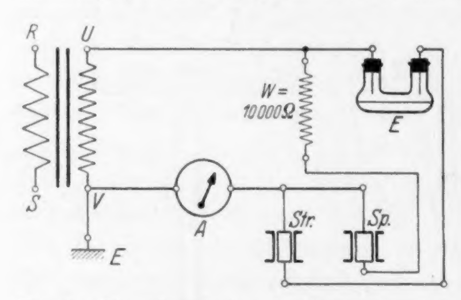


Fig. 2. Einordnung des Oszillographen in die Wechselstrom-Glimmlichtelektrolyse. *Str* Stromschleife, *Sp* Spannungsschleife, *E* Elektrolysengefäß.

Da demnach eine Beeinflussung der Stromform möglich ist, war eine entsprechende Untersuchung der Stromspannungskurve mit Hilfe des Oszillographen vorerst notwendig.

In der folgenden Zusammenstellung (Fig. 3) sieht man, daß eine Gleichrichtung des Wechselstromes nur bei niedriger Stromstärke, bis etwa 10 mA, erfolgt. Es sind demnach Brennspannung und Zündspannung des Wechselstromglimmbogens über einer Elektrolytlösung bezüglich beider Elektroden ($J > 10$ mA) gleich. Bei hohen Stromstärken zeigt sich, daß beim Passieren des Stromes durch die Nullage

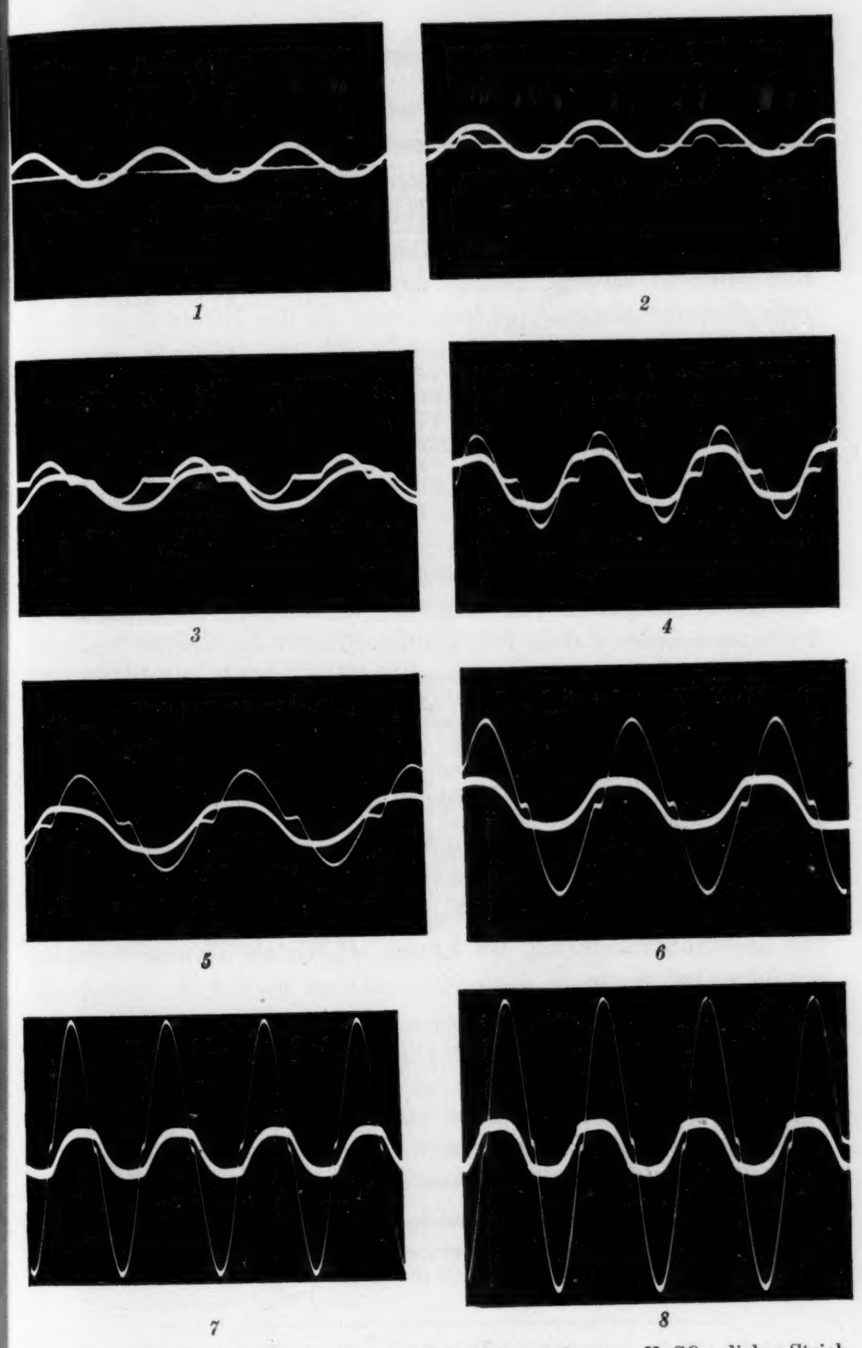


Fig. 3. Oszillogramm an der G.E. mit Wechselstrom; 2 norm. H_2SO_4; dicker Strich Spannung, dünner Strich Strom.

Bild:	1	2	3	4	5	6	7	8
mA:	8	10	15	20	30	40	60	70

eine Verzögerung vorhanden ist, welche zwar bei allen untersuchten Stromstärken auftritt, aber von etwa 40 mA an sich stark vermindert.

Für die Berechnung der aufgewendeten Coulombs ist deshalb die Berücksichtigung der Kurvenform notwendig, welche durch den Oszillographen angezeigt wird. Die Verzögerung ε läßt sich an den Bildern direkt ablesen. Beträgt die am Wechselstrominstrument abgelesene Strommenge J, so findet man die den Elektrolyten bei der Elektrolyse passierenden Coulombs Cb pro Sekunde nach der Gleichung:

$$Cb = J\sqrt{2}\int_0^{\frac{\tau}{2}-\varepsilon} \sin \omega t\, dt = J\sqrt{2}\,\frac{1-\cos\omega\left(\frac{\tau}{2}-\varepsilon\right)}{\omega}$$

$$\omega = \frac{2\pi}{\tau}.$$

Es ist τ die Zeit für eine Sinusschwingung des verwendeten Wechselstromes in Sekunden. Für einige der verwendeten Stromstärken ist der entsprechende Faktor f für 1 Minute Elektrolysendauer berechnet. Man findet z. B. bei einer Stromstärke von 30 mA aus dem Oszillogramm $\frac{\tau/2}{\varepsilon} = \frac{17}{3}$. Hat der angewandte Wechselstrom 50 Perioden/Sekunde, so ist

$$f = 2 \cdot 50\,\frac{\sqrt{2}}{314}\,1{\cdot}84 \cdot 60 \cdot 10^{-3} = 0{\cdot}0495,$$

wenn J in Milliampere, die Zeit in Minuten ausgedrückt wird[1]). Demnach ist

$$Cb = 0{\cdot}0495 \cdot 30 \cdot \text{Zeit}_{\text{Minuten}}.$$

Für andere Stromstärken bei 2 norm. H_2SO_4 als Elektrolyt hatte f die folgenden Werte:

Strom mA	8	10	15	30	40	60
f	0·0093	0·0204	0·0351	0·0495	0·0521	0·0527

Als Stromquelle diente Wechselstrom (50 Perioden/Sekunde), der über einen entsprechenden Transformator die notwendige Betriebsspannung von 1400 Volt für die Elektrolyse erhielt.

Die Arbeitsweise war die gleiche, wie bei allen vorhergegangenen Untersuchungen. Über die verwendeten Zeichen siehe Abhandlung IV.

[1]) Bei Oszillogrammen wie sie bei 8 mA z. B. erhalten werden, rechnet man mit $\tau - \varepsilon$, im Faktor vor dem Wurzelzeichen steht dann $1 \cdot 50$.

Tabelle 1.

Wechselstrom, beide Elektroden im Gasraum, Stromstärke 60 mA, Stromdichte 0·04 A/cm², Elektrolytmenge 150 cm³, Dauer 100 Minuten, Druck etwa 11 mm *Hg*, *n* Normalität der Schwefelsäurelösung, Temperatur 12° C.

Vers. Nr.	n	Coul. Sauerstoff cm³ o_c	H_2O_2 s_1	H_2SO_5 s_2	$H_2S_2O_8$ s_3	S	$\frac{100\,S}{o_c} = \bar{S}_W$	Knallgas a	H_2 b	Luft d	$\frac{100\,S_g}{o_c}$	$\bar{S}_g$
2	1	18·4	4·1	7·6	2·1	13·8	75	297	22	13	178	14
6	2	18·4	4·9	18·5	5·4	28·8	158	165	58	22	289	34
7	3	18·4	3·5	24·1	13·8	41·4	225	167	79	9·6	328	42
10	4	18·4	2·8	29·6	18·5	50·9	277	127	93	16·8	375	50
12	6	18·6	2·3	34·1	32·1	68·5	367	171	103	27	414	58
15	8	18·4	0·7	35·9	49·7	86·3	468	—	—	—	—	—
17	10	18·9	0	36·0	59·0	95	501	107	168	174	565	88

Aus den in der Tabelle enthaltenen Daten ergibt sich nun: Bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäurelösungen mit Wechselstrom wird ein chemischer Umsatz erzielt, der über das Faraday-Äquivalent hinausgeht, und zwar nimmt die Überschreitung mit wachsender Schwefelsäurekonzentration zu. Es bilden sich in der Lösung Hydroperoxyd (s_1), Caro-Säure (s_2) und Perschwefelsäure (s_3). Das Verhältnis s_3/s_2 steigt mit zunehmender Schwefelsäurekonzentration. Ebenso ist stets $S_g > S$ (Abhandlung V).

Demnach unterscheiden sich Wechselstrom und Gleichstrom in den von ihnen hervorgerufenen chemischen Reaktionen nicht.

Der Abstand beider Elektroden von der Lösung ist auf die Oxydation der Schwefelsäure ebenso wie bei der Gleichstromelektrolyse (eine Elektrode im Gasraum) ohne nennenswerten Einfluß (Tabelle 2). Dieses Ergebnis ist deshalb besonders charakteristisch, weil bei der Wechselstromelektrolyse zwei Glimmentladungen und zwei Glimmflecke zugleich über der Lösung stehen. Bei der G.E. im Gleichstrom ist jedoch nur ein Bogen und ein Glimmfleck vorhanden.

Tabelle 2.

Experimentelle Bedingungen so wie in Tabelle 1 angegeben.

Elektrodenentfernung	n	H_2O_2 s_1	H_2SO_5 s_2	$H_2S_2O_8$ s_3	% S	Knallgas a
1 bis 2 mm	2	6	12	4	239	172
35 mm	2	5	14	4	248	114

Wie bei der G.E. mit Gleichstrom ist auch bei Wechselstrom die Gesamtoxydation $S = s_1 + s_2 + s_3$ aus der Gasanalyse berechenbar.

Beim Wechselstrom ist in der einen und der anderen Phase, wenn in beiden nur Oxydation angenommen wird (Abhandlung IV und V):

$$S'_g = \frac{1}{2}\left(\frac{b - h_c}{2} + \frac{d}{4}\right)$$

$$S''_g = \frac{1}{2}\left(o_c + \frac{b}{2} + \frac{d}{4}\right).$$

Als Gesamtergebnis ist demnach, weil $h_c = 2o_c$ sein muß,

$$S'_g + S''_g = \bar{S}_g = {}^1/_2\left(b + \frac{d}{2}\right).$$

Diese Beziehung gilt, wie man leicht finden kann, immer, gleichgültig, ob neben dem apolaren Vorgängen auch polare vorkommen oder nicht. Die Übereinstimmung zwischen S und $\bar{S}_g$ ist befriedigend (Tabelle 1).

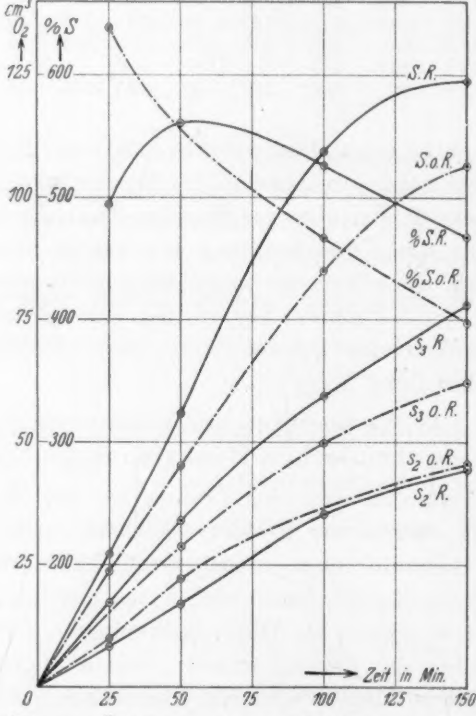


Fig. 4. Änderung der Oxydationswerte der Schwefelsäure in Abhängigkeit von der Rührung und Elektrolysendauer. Wechselstrom, beide Elektroden im Gasraum. s_2 Caro-Säure, s_3 Perschwefelsäure, $S = s_1 + s_2 + s_3$, % $S = 100\ S/o_c$, R Rührung, oR ohne Rührung, Elektrolytmenge 150 cm³, 8 norm. Schwefelsäure, Temperatur 12° C, Strom 60 mA, Stromdichte 0·04 A/cm², Druck 10 mm Hg.

Einfluß der Rührung auf die Ausbeute.

Bei der G.E. mit Gleichstrom zeigte sich, daß die Ausbeute an den Oxydationsprodukten der Schwefelsäure ansteigt, wenn eine Rührung im Elektrolyten vorgenommen wird. Es war notwendig, besonders bei der Wechselstromelektrolyse zu sehen, ob hier ein Effekt in gleicher Auswirkung zu beobachten sein wird. Die Rührung wurde durch Einleiten von Elektrolysengas erreicht. Siehe oben S. 299—300. Es wurde in

allen Versuchen 60 bis 70 Blasen pro Minute durch den Elektrolyten getrieben.

In der Fig. 4 sind die Werte graphisch für die drei Oxydationsprodukte eingetragen.

Man bemerkt: Rührung steigert auch bei Verwendung von Wechselstrom die Ausbeute. Es ist interessant, daß Caro-Säure dadurch am wenigsten beeinflußt, und sogar etwas vermindert wird. Die Kurven lassen weiter erkennen, daß der günstige Effekt der Rührung mit der Elektrolysendauer zunimmt, ferner aber, daß mit dieser die Ausbeute, $\%S$ an gesamt „aktiven" Sauerstoff in der Lösung abnimmt. Dasselbe wird auch bei der G.E. mit Gleichstrom beobachtet (Abhandlung V). Der Einfluß der Rührung ist wohl nur auf eine sekundäre Wirkung zurückzuführen. Jene bewirkt eine rasche Verdünnung der Oxydationsprodukte und damit die, durch gegenseitige Einwirkung bedingte, Abnahme des Sauerstoffgehaltes.

Vergleich der Ausbeute bei Verwendung von Gleichstrom und Wechselstrom.

Wenn die chemische Wirkung des elektrischen Stromes bei der G.E. durch das apolare Verhalten desselben zustande kommt, so ist es dann notwendig, daß die Ausbeute bezogen auf die gleiche Strommenge bei Gleich- und Wechselstrom gleich groß ist. In dieser Voraussetzung liegt das besondere Gewicht in der Annahme, daß der Wechselstrom keine polare Wirkung hervorrufen wird, oder wenn diese doch vorkommt, ihr Ausmaß im Verhältnis zum Gleichstrom gering sein muß.

Tabelle 3.

Strom	H_2SO_4 n	Coul.	$\% s_1$	$\% s_2$	$\% s_3$	$\% S_{Kf}$	$\bar{S}_W$	$\frac{(\% S)_{Kf}}{\bar{S}_W}$
=	1	(286)	46	56	17	100	—	
~	1	(316)	22	41	11	—	74	1·25
=	2	(190)	30	140	40	210	—	
~	2	(316)	26	101	31	—	158	1·33
=	4	(180)	30	200	130	360	—	
~	4	(316)	15	161	100	—	277	1·20
=	7	(91)	19	208	90	317	—	
~	7	(316)	(7)	(180)	(200)	—	418	(0·75) interpol.

Bezeichnen wir so wie früher Abhandlung V und VII mit $(\%S)_{Kf}$ $(\%S)_{Af}$ die prozentuelle Ausbeute an gesamtaktiven Sauerstoff S im Kathodenfall (Anode im Gasraum) bzw. im Anodenfall (Kathode im

Gasraum), so wird falls beide Elektroden in den Gasraum verlegt werden, die Gesamtausbeute $\bar{S}_G$ bei Verwendung von Gleichstrom sein:

$$\bar{S}_G = (\%S)_{Kf} + (\%S)_{Af}.$$

Hat man Wechselstrom und ist nur eine Elektrode im Gasraum, so beträgt hier die Ausbeute S_W

$$S_W = {}^1/_2(\%S)_{Af} + {}^1/_2(\%S)_{Kf}$$

sind beide Pole im Gasraum, so ist $\bar{S}_W$ die Ausbeute und beträgt:

$$\bar{S}_W = (\%S)_{Af} + (\%S)_{Kf}.$$

Es muß demnach $\bar{S}_G = \bar{S}_W$ sein.

Ist bei der G.E. mit Gleichstrom nur die Anode im Gasraum, so ist

$$S_G = (\%S)_{Kf} = \bar{S}_W - (\%S)_{Af},$$

nach den Ausführungen (Abhandlung V) ergibt sich:

$$(\%S)_{Kf}/(\%S)_{Af} \approx 4{\cdot}5$$

und es wird deshalb das Verhältnis:

$$\frac{(\%S)_{Kf}}{\bar{S}_W} = \frac{S_G}{\bar{S}_W} = 0{\cdot}82.$$

In der Tabelle 3 ist der experimentell gefundene Wert angegeben.

Man sieht, daß hier keine Übereinstimmung besteht; bis inklusive 4 norm. H_2SO_4 ist $(\%S)_{Kf}/\bar{S}_W$ größer als der berechnete Wert. D. h. es ist die Summe der Oxydationsprodukte in der 2 norm. H_2SO_4 bei der Elektrolyse mit Gleichstrom größer als mit Wechselstrom.

Es wäre vorerst möglich, diese Abweichungen physikalisch zu erklären. Bei der Elektrolyse mit Wechselstrom ändert sich natürlich mit der Phase des Stromes der Elektrodenfall über der Elektrolytlösung. Dieser braucht jedoch für seinen Aufbau eine bestimmte Zeit[1]). Die Ausbeute ist der Leistung des elektrischen Stromes im Kathoden bzw. Anodenfall direkt proportional und es bleibt deshalb der Wechselstrom gegenüber dem Gleichstrom, mit seinen konstantem Elektrodenfall, in dieser Hinsicht zurück. Es kann dies jedoch kaum der wirkliche ausschlaggebende Grund sein, denn mit Berücksichtigung des Oszillogramms der Glimmlichtentladung, von der oben die Rede war, sind die vorkommenden Verzögerungen bei der Stromkurve bereits einbezogen[2]). Die Ursache, daß keine Übereinstimmung des genannten Verhältnisses mit dem berechneten Wert vorliegt, muß

---

[1]) Siehe A. v. ENGEL und CH. STEENBECK, Elektrische Gasentladungen. Bd. II. Berlin: J. Springer 1934. S. 175, 195. [2]) Siehe ferner die Fußnote S. 316.

demnach bei einem sich einstellenden polaren Vorgang zu suchen sein. Wie (Abhandlung VII, S. 89) ausgeführt worden ist, kann nicht entschieden werden, ob der Sauerstoffgehalt S in der Lösung einem polaren oder apolaren Vorgang zu verdanken ist. Polar kann Sauerstoff über das Hydroperoxyd in der Lösung gebunden werden, das nach der Gleichung $2OH = H_2O_2$ entsteht. Dieses kann eventuell mit Schwefelsäure weiter in Reaktion treten. Wenn nun tatsächlich bei der Elektrolyse mit Gleichstrom mehr oxydiert wird, als auf die gleiche Coulombzahl bezogenen Oxydation mit Wechselstrom, so ist es notwendig, beim Gleichstrom eine polare Oxydation anzunehmen, die beim Wechselstrom ausbleibt. Die folgende Übersicht soll das Gesagte anschaulich machen.

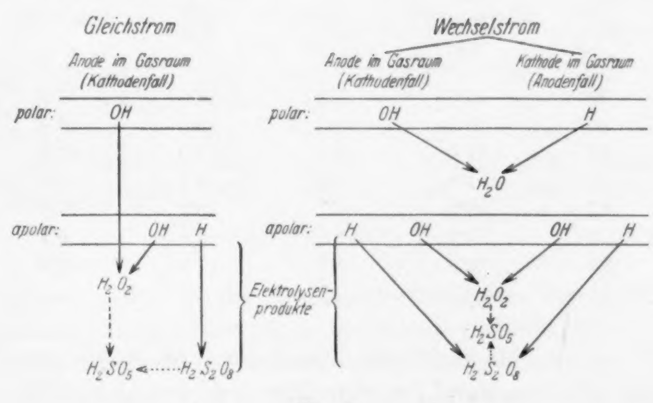


Fig. 5.

Bei der Wechselstromelektrolyse kann sich polar kein Hydroperoxyd bilden, noch können Wasserstoffatome in Reaktion mit dem Elektrolyten treten. Die Wasserbildung wird anscheinend viel rascher verlaufen, als die Zusammenlagerung der beiden Hydroxyle oder die Reaktion der Wasserstoffatome nach Gleichung (S. 311). Wir nehmen an, was kaum zu bezweifeln sein wird, daß die H-Atome und die OH-Molekeln an der gleichen Schicht abwechselnd mit der Phase des Wechselstromes im Glimmfleck bei der Elektrolyse sich bilden werden[1]). Diese beiden, nun in Freiheit gesetzt, haben eine, wenn

[1]) Wir können natürlich noch keine ins einzelne gehende Vorstellung über den Aufbau einer solchen Schicht haben. Es wird aber wohl kaum etwas anderes möglich sein, als die konkrete Bildung einer solchen Schicht anzunehmen, welche sich als Übergang zwischen der Elektrolytphase und der Gasphase ausbilden wird.

auch kurze Lebensdauer, die aber genügt, ihr Verschwinden durch die Wasserbildung zu ermöglichen.

Tritt polare Oxydation bei der G.E. mit Gleichstrom ein, so kann der coulometrisch errechnete Wert für o_c sein:

$$o_c = s_1 + s_2 > s_1 + s_2 > s_1 + s_2.$$

In den ersten beiden Fällen kann die polare Oxydation nicht 100% betragen. Experimentell findet man: $o_c > s_1 + s_2$, wie einige in der Tabelle zusammengestellte Versuche zeigen.

Tabelle 4. Gleichstrom 2 norm. H_2SO_4, Elektrolytmenge 250 cm³, 60 mA, Stromdichte ≈ 0·04 A/cm², Temperatur 10°, Druck etwa 10 mm Hg.

Vers. Nr.[1])	o_c Coul. O_2 cm³	s_1 H_2O_2	s_2 H_2SO_5	$s_1 + s_2$
49	10·6	4·3	12·0	16·8
50	10·7	4·0	13·6	17·6
51	21·6	5·6	21·9	27·5
81	1·8	0·9	4·2	5·1
87	16·0	8·7	18·3	27·0
102	2·2	1·8	3·4	5·2
103	16·0	6·0	17·9	23·9

usw.

Wie aus der übersichtlichen Darstellung (S. 307) abzusehen ist, entspricht die Summe $s_1 + s_2$ dem Ergebnis der gleichzeitigen Vorgänge, polare Oxydation + apolare Oxydation + Verseifung der Perschwefelsäure. Es soll gezeigt werden, daß letzterer Vorgang für eine Bildung der Caro-Säure nicht von Bedeutung sein wird.

Für die monomolekulare Zersetzung der Perschwefelsäure (x) zur Caro-Säure (y) in 5 norm. H_2SO_4 hat H. Palme[2]) für 50° C die Konstante $k_1 = 0·01$ (Zeiten in Sekunden) bestimmt. Für 10° C wird $k_1 \approx 0·0006$ sein. Für die Bildung der Perschwefelsäure und der Caro-Säure hat man die Gleichung, wenn man die anderen noch möglichen Reaktionen vernachlässigt[3]):

---

[1]) Versuchsfolge Abhandlung V. [2]) H. Palme, Z. anorg. allg. Chem. 112 (1920) 97. [3]) Die Konstante für die Reaktion $H_2SO_5 + H_2O = H_2SO_4 + H_2O_2$ ist für 10° C etwa $2 \cdot 10^{-5}$, demnach ist diese für die Bildung des Hydroperoxydes belanglos. Ebenso kann der Vorgang $H_2S_2O_8 + H_2O_2 = 2\,H_2SO_5$ außer Betracht bleiben.

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \,\text{Volt} \times \text{Ampere} = k_1' J \text{ [1]}$$

$$\frac{dy}{dt} = k_1 (x - y)$$

oder

$$y = k_1' Cb (1 - e^{-k_1 t}) \equiv y_{\text{ber.}}$$

y = Caro-Säure, ausgedrückt in Kubikzentimeter Sauerstoff in 250 cm³ der Elektrolytlösung, Zeit in Sekunden, der Wert von k_1' ist in der Tabelle 5 angegeben, Cb = Coulomb aufgewendet.

In der folgenden Zusammenstellung sind für die entsprechenden Versuche die Werte für Caro-Säure s_2 und $y_{\text{ber.}}$ angegeben.

Tabelle 5.

Vers. Nr.	104	102	101	105	103	Versuchfolge Abhandlung V
t (Minuten)	5	10	20	35	75	
Coulomb	17·0	37·4	74	129	276	
H_2SO_5, s_2	1·9	3·4	5·7	3·8	18	
$H_2S_2O_8$, s_3	0·5	0·9	1·1	1·2	3·3	
k_1'	0·03	0·02	0·02	0·01	0·01	Mittel 0·016
$y_{\text{ber.}}$	0·04	0·05	0·5	1·3	3·6	

$$k_1' = \frac{\Delta [H_2S_2O_8]}{J \cdot \Delta t \cdot 60} \approx \frac{s_3}{J \cdot t \cdot 60}.$$

Wie man sieht, ist die durch Zersetzung der Perschwefelsäure zu erwartende Menge Caro-Säure bedeutend geringer, als die Menge welche sich experimentell während der Elektrolysendauer t ergibt.

Es ist indessen außerordentlich auffallend, daß ihre Konzentration überhaupt so hoch ist. Aus den Bestimmungen des Gleichgewichtes $H_2SO_4 + H_2O_2 \rightleftarrows H_2SO_5 + H_2O$ durch M. Lowry und J. H. West[2], ergibt sich, daß die Menge der Carosäure, die aus 2 norm. H_2SO_4 bei einem Überschuß an Hydroperoxyd sich bilden würde, noch minimal sein müßte. Um so mehr natürlich in unserem Fall, wo die Hydroperoxyd-Konzentration verhältnismäßig so klein ist[3].

Da die Perschwefelsäure nur apolar gebildet werden kann, ergibt sich aus der Differenz der Werte ($\%s_1 + \%s_2$) für Gleich- und Wechselstrom (Tabelle 3), daß bei der G.E. mit Gleichstrom pro 1 Mol polar entwickelten Sauerstoff in der 1 norm., 2 norm., 4 norm. H_2SO_4 bzw. 0·4; 0·4; 0·5 Mol zur polaren Oxydation verbraucht werden.

[1]) Im Elektrodenfall ist die Spannung konstant und vom Strom wenig abhängig (Abhandlung VIII). [2]) M. Lowry und J. H. West, J. chem. Soc. London 77 (1900) 950. [3]) Die Reaktion $H_2SO_4 + OH = H_2SO_5 + H$ ist thermodynamisch unmöglich.

Oder — anders ausgedrückt — in dem Werte $S = s_1 + s_2 + s_3$ werden in dem genannten Konzentrationsbereich der Schwefelsäure etwa 0·45 o_c cm³ des polar entwickelten Sauerstoffes gebunden, der sich lediglich auf das Hydroperoxyd und die Caro-Säure verteilt. Die polare Oxydation ist jedoch wie hier nur vorerst erwähnt sein soll, stark sekundären (katalytischen) Einflüssen unterworfen, die eine entsprechend wechselnde Ausbeute herbeiführen.

Bemerkung. In den vorgebrachten Ausführungen ist stillschweigend die Annahme gemacht, daß primär bei der G.E. polar Hydroxyl durch Entladung von OH^--Ionen anodisch gebildet wird. Es ist, so viel man sieht, auch in der Elektrochemie wässeriger Lösungen diese Ansicht immer vorhanden gewesen, und es ist bald mehr oder weniger betont worden, daß die Sauerstoffentwicklung über das Hydroxyl geht[1]). Der experimentelle Nachweis für das Hydroxyl ist das durch Polymerisation aus diesem entstandene Hydroperoxyd. Seine Feststellung im Anodenraum fester Elektroden stößt auf Schwierigkeiten, aber es hat sich in vielen Fällen, welche entsprechend günstige experimentelle Bedingungen dafür hatten, tatsächlich auch Hydroperoxyd nachweisen lassen. Wir erwähnen hier besonders die in letzter Zeit ausgeführten Arbeiten von A. Hickling, R. F. I. Gross, I. V. Westwood[2]), welche an verschiedenen anodisch verlaufenden chemischen Reaktionen zeigen, daß diese eindeutig nur verstanden werden, wenn die sekundäre Bildung von Hydroperoxyd angenommen wird.

Hydroperoxyd kann sich an der Anode nicht über eine gerade noch feststellbare Konzentration erheben, weil durch den Einfluß der Metallelektrode eine katalytische Zersetzung desselben eintritt. Unter der Bedingung der G.E. jedoch fallen diese sekundären Einwirkungen einer Elektrode (Wand-) weg, und es steht der reichlichen polaren Bildung von Hydroperoxyd nichts im Wege. Tatsächlich findet man, wie oben gezeigt worden ist, daß etwa 40% des coulometrisch in Freiheit gesetzten Sauerstoffes als Hydroperoxyd gebunden in Lösung bleiben. Dieses Ergebnis ist mehr qualitativ als

---

1) Es soll damit nicht ausgedrückt sein, daß wir ausschließlich die Entladung von Hydroxylionen primär für die anodische Sauerstoffentwicklung ansehen. Ganz allgemein sind Konzentrationen der Ionen in der Lösung, ihre Diffusionsgeschwindigkeit, die Stromstärke einige der Parameter, abgesehen von den quantenmechanischen Forderungen, welche das Verhalten der Ionen an den Elektroden bestimmen.

2) H. Hickling, R. F. I. Gross und I. V. Westwood, J. chem. Soc. London **1932**, 2345, 2800; **1933**, 829; **1934**, 90, 1772, 1878; **1936**, 820, 1453; **1937**, 325.

quantitativ zu werten, da für eine allgemeine Aussage die experimentellen Bedingungen wie es uns scheint noch wesentlich verbessert werden müßten. Rührung, Berücksichtigung negativer Katalysatoren wie Chlorwasserstoffsäure usw. (Abhandlung VII).

Oxydation von Kaliumhydrosulfat durch Wechselstrom.

Die Bildung der Perschwefelsäure erfolgt bei der G.E. nach der Gleichung:

$$\left.\begin{array}{l} H_2SO_4 + H = H_2 + HSO_4 \\ 2\,HSO_4 = H_2S_2O_8 \end{array}\right\} \quad (1)$$

oder

$$\left.\begin{array}{l} H_2SO_4 + OH = HSO_4 + H_2O \\ 2\,HSO_4 = H_2S_2O_8 \end{array}\right\} \quad (2)$$

Zwischen den Reaktionswegen 1 und 2 kann nicht direkt entschieden werden. Thermodynamisch sind beide möglich. (Siehe S. 307.)

Da in der Molekel der Schwefelsäure beide Säurewasserstoffe gleich gebunden sind, ist auch diese Reaktion für beide Wasserstoffe gleichwertig. Es ist zu erwarten, daß sobald ein Atom Wasserstoff in der Schwefelsäuremolekel durch ein Metall ersetzt wird, für das restliche H-Atom noch die gleiche Reaktion möglich sein wird. D. h. wenn man z. B. Alkalibisulfate der G.E. unterwirft, prinzipiell ebenfalls Persulfate sich bilden werden und deshalb mindestens qualitativ ein gleiches Oxydationsgemisch in der Lösung erhalten werden wird, wie bei Verwendung von Schwefelsäure. Neutrale Sulfate bilden keine Persulfate, dies ist bereits in Abhandlung V ausgeführt worden.

Tabelle 6. Wechselstrom, beide Elektroden im Gasraum, Kaliumbisulfatlösung 150 cm³, 60 mA, Stromdichte $\approx$ 0·040 A/cm², aufgewendet 158 Coulomb, $o_c = 9{\cdot}2$ cm³, Temperatur 10° C, Druck etwa 10 mm Hg.

Konzentration $KHSO_4$	H_2O_2 % s_1	H_2SO_5 % s_2	$H_2S_2O_8$ % s_3	$100(s_1+s_2+s_3)/o_c$ = % S
Gesätt. Lösung				
~ 2·5 mol.	21	231	238	490
	(13)	(170)	(150)	(300)
2 mol.	47	154	77	279
	(15)	(161)	(100)	(277)
1 mol.	67	106	35	209
	(26)	(100)	(31)	(158)
1/2 mol.	96	52	13	161
	(22)	(41)	(11)	(74)
1/10 mol.	78	11	3	92
—	(15)	(30)	(4)	(49) *)

*) 1/4 mol. H_2SO_4-Lösung.

Die eingeklammerten Zahlen enthalten Durchschnittswerte gleich molarer Schwefelsäurelösungen, bei annähernd gleichen experimentellen Bedingungen wie oben angegeben.

Es ist erstaunlich, wie weitgehend gleichartig die Reaktionen bei der G.E. in der Schwefelsäure und in der Bisulfatlösung gleicher Molarität verlaufen. Es werden demnach bei gleicher Molarität die Schwefelsäure und das Kaliumbisulfat von Wechselstrom annähernd mit gleicher Stromausbeute oxydiert. Auffallend ist vielleicht, daß in Schwefelsäurelösung weniger Hydroperoxyd gebildet wird. Da dieses mit Caro-Säure nach der Gleichung:

$$H_2SO_5 + H_2O_2 = H_2SO_4 + H_2O + O_2$$

in Reaktion treten kann, wäre es möglich, daß $KHSO_5$ langsamer reagiert.

Aus diesen Ergebnissen können wir mit Sicherheit ableiten, daß die Bildung des Persulfates nach der Gleichung erfolgen wird:

$$KHSO_4 + H = KSO_4 + H_2$$

$$2KSO_4 = K_2S_2O_8$$

oder nach Reaktionsweg 2 wie oben.

Wir müssen demnach ebenso wie HSO_4 auch der Molekel KSO_4 eine, wenn auch kurz dauernde gesonderte Existenz zuschreiben.

Wie in der Abhandlung V in System $MgSO_4 - H_2SO_4$ gezeigt wurde, ist für die Stromausbeute nicht die Sulfatkonzentration, sondern lediglich die Konzentration des Säurewasserstoffes maßgebend. Dieses Verhalten ist abweichend von dem bei der Wandelektrolyse, wo eine möglichst hohe Sulfatkonzentration angestrebt wird (siehe S. 313, Tabelle 7).

Es ist aus diesem Grunde eine Steigerung der Stromausbeute bei einer gegebenen Schwefelsäurekonzentration zu erwarten, wenn in dieser Säure Bisulfat, z. B. $KHSO_4$ gelöst wird. Das hat sich auch bestätigt. Wie die folgende Tabelle zeigt, erhält man sehr bedeutende Ausbeuten, und es sind dies die höchsten, welche bisher in den angegebenen Konzentrationen erzielt werden konnten. Es ist möglich, daß das Kalium, dem eine die Oxydation positiv beschleunigende Wirkung zukommt (Abhandlung VII), hier etwas mitspielt.

Es sind bei Zimmertemperaturen gesättigte Lösungen von Kaliumhydrosulfat in der angegebenen Schwefelsäurekonzentration gemacht worden. Wechselstrom, beide Elektroden im Gasraum, 150 cm³ Lösung, Strom 60 mA, Stromdichte 0·040 A/cm², Dauer 50 Minuten, aufgewendet 158 Coulomb.

Tabelle 7.

Vers. Nr.	Zur Lösung verwandte Schwefelsäure	H_2O_2 % s_1	H_2SO_5 % s_2	$H_2S_2O_8$ % s_3	% S
92	8 norm.	0	188	460	648
96	4 norm.	9	202	315	526
97	2 norm.	22	256	264	542
98	8 norm.	0	112	211	324 *)

Versuch 98 bestätigt wieder das bereits oben gesagte.

*) Gesättigte Lösung von $(NH_4)_2SO_4$.

Langdauernde Elektrolyse mit Wechselstrom.

Die Stromausbeuten nehmen mit der Dauer der Elektrolyse, also mit der Menge der aufgewendeten Coulombs ab, eine auch bei der Bildung der Persulfate bei der Wandelektrolyse beobachtete Erscheinung[1]). Nachdem sich ein Sättigen der Schwefelsäure mit Kaliumhydrosulfat für die Höhe der Oxydationsausbeute bewährt hat, war es auch im Hinblick auf eine technische Bedeutung dieser Elektrolyse nicht unwichtig, einige dauernde Elektrolysen mit größeren Stromstärken zu untersuchen.

In der Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt. Es ist eine Elektrolytlösung verwendet, aus welcher in Intervallen von je 1 Stunde Proben zur Analyse entnommen worden sind.

Elektrolyt: Mit $KHSO_4$ gesättigte 8 norm. H_2SO_4, 165 cm³, Stromstärke 140 mA, Stromdichte 0·093 A/cm², Luftrührung 1 Blase/Sekunde, Druck 10 bis 12 mm Hg.

Tabelle 8.

o_c	H_2O_2 % s_1	H_2SO_5 % s_2	$H_2S_2O_8$ % s_3	% S	Elektrolyt-temperatur
27·6	0	165	233	398	14
55·2	0	161	258	419	12
82·8	0	134	190	324	10
110·4	0	110	225	335	10
138	0	99	144	244	9
165	0	92	217	309	9

Man hat demnach das gleiche Bild, wie bei der gewöhnlichen Elektrolyse; die Oxydationsprodukte nehmen zwar mit der Menge der ausgewendeten Coulomb zu, die prozentuelle Ausbeute jedoch ($\%s_1 = 100 s_1/o_c$ usw.) ab. Die Ursachen dazu können sehr verschieden

[1]) F. Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen. 3. Aufl. S. 840.

sein. Es sieht so aus, als ob dieselben oder ähnlichen Umstände maßgebend sind, wie sie F. FOERSTER[1]) für das gleiche System bei der gewöhnlichen Elektrolyse anführt.

Einige allgemeine Bemerkungen zu den Ergebnissen.

1. Das Verhalten des Wechselstromes bei der G. E. entspricht qualitativ vollkommen den Erwartungen. Es bilden sich bei der Elektrolyse der 2 norm. H_2SO_4 dieselben Oxydationsprodukte wie bei der G. E. mit Gleichstrom in einer das Faraday-Äquivalent übersteigenden Ausbeute, die Oxydation erfolgt ausschließlich apolar. Obwohl schon durch die Ergebnisse, die mit Gleichstrom erhalten worden sind, eindeutig die Bildung der Perschwefelsäure über atomaren Wasserstoff erkannt worden ist, erfährt dies nun an Wechselstromversuchen eine besondere weitere Bestätigung. Quantitativ bleibt die Gesamtoxydation durch den Wechselstrom etwas gegen den durch Gleichstrom zurück. Dieser Unterschied kommt dadurch zustande, daß sich beim Gleichstrom die polar entladenen Hydroxylionen, bevor sich Sauerstoff entbindet, zu Hydroperoxyd polymerisieren. Dieses wirkt dann sekundär auf die Schwefelsäure und liefert zum Teil wahrscheinlich Caro-Säure. Der Weg zur Bildung dieser Säure ist allerdings noch nicht deutlich zu sehen. Einerseits ist es ziemlich sicher, daß sie nicht durch Verseifung der Perschwefelsäure entstehen kann. Man findet nämlich, daß die Berücksichtigung simultaner Bildung und Verseifung der Perschwefelsäure viel zu niedrige Werte für die Caro-Säure ergibt. Verseifung wird für eine Temperatur von 10° C berechnet. Es ist kein Grund vorhanden, diese bei einer wesentlich höheren Temperatur ablaufend anzunehmen[2]). Ferner zeigen Versuche zur Oxydation der Schwefelsäure bei Gegenwart minimaler HCl-Mengen, daß zwischen Perschwefelsäure und Caro-Säure kaum ein Zusammenhang in dieser Hinsicht bestehen kann (Abhandlung VII, S. 94). Es beträgt das Verhältnis Caro-Säure (s_2)/Perschwefelsäure (s_3), bei 2 norm. H_2SO_4, $s_2/s_3 = 4{\cdot}0$, während bei einem Gehalt von 10^{-3} Mol/l HCl das Verhältnis $s_2/s = 2{\cdot}1$ ausmacht. Auch eine Wechselwirkung zwischen Schwefelsäure und Hydroperoxyd, die zur Caro-Säure führt, ist unter den experimentellen Bedingungen unserer Glimmlichtversuche nicht zu erwarten. Caro-Säure muß jedoch höchstwahrscheinlich über Hydroperoxyd ent-

[1]) F. FOERSTER, loc. cit. S. 842. [2]) Das Ergebnis blieb übrigens auch bei angenommen höherer Temperatur quantitativ gleich.

stehen, denn sie bildet sich auch an der Kathode (im Anodenfall), wo eine (sehr unwahrscheinliche) direkte Oxydation der Schwefelsäure durch Sauerstoff nicht möglich sein kann[1]).

2. Der beim Wechselstrom ausbleibende polare Effekt ist so zu verstehen: Wasserstoffatome und *OH*-Molekeln, die je nach Phase in Freiheit gesetzt werden, verschwinden unter Wasserbildung. Wir hätten demnach auch bei dieser elektrodenlosen Elektrolyse eine Stelle anzunehmen, in welcher vorübergehend Wasserstoffatome bzw. Hydroxylmolekeln gelöst oder adsorbiert werden.

Es ist indessen auffallend, daß der polare Effekt, also die polar entwickelten *OH*-Molekeln, bei der G.E. mit Gleichstrom so viel zur Oxydation beitragen. Denn die gleichzeitig apolar verlaufende Zersetzung des Wassers in *H* und *OH* liefert diese Spaltprodukte in einer etwa 10mal größeren Menge als coulometrisch pro Sekunde möglich ist. Diese apolare Spaltung des Wassers erfolgt in unmittelbarer Nähe der Elektrolytlösung im Glimmfleck, doch immerhin etwas (sagen wir 0·3 mm) davon entfernt. Es sieht demnach so aus, als ob die polar in Freiheit gesetzten Hydroxyle, weil sie direkt auf der Flüssigkeitsoberfläche (oder in der ihr nahen Schicht) entstehen werden, hier viel konzentrierter auftreten müssen und entsprechend in der Zeiteinheit mehr Hydroperoxyd gebildet werden kann, als durch den Diffusionsvorgang vom Glimmfleck zur Lösung möglich wäre.

3. Wie schon oben betont worden ist, ergänzen sich die Beobachtungen bei der G.E. und bei der gewöhnlichen Elektrolyse (Wandelektrolyse), die auf eine primäre Bildung des Hydroxyls an der Anode hinweisen, auf das Beste. Man muß aus diesem Verhalten übrigens weiter ableiten, daß die Polymerisation der Hydroxyle an der Wand bei der Elektrolyse sehr stark gehemmt wird, oder, anders ausgedrückt, diese eine besonders ausgesprochene Katalyse für die Zersetzung des Hydroperoxydes besitzt, die von der Natur der Elektrode abhängt.

4. Die Energie der Stromarbeit bei einer G.E. konzentriert sich im Anoden- bzw. Kathodenfall. Der Glimmfleck, welcher bei der Elektrolyse über der Elektrolytlösung steht, bezeichnet die Stelle des Anoden- oder Kathodenfalls, in diesem spielen sich zum allergrößten

---

[1]) Bemerkung bei der Korrektur: Die Berücksichtigung zeitlicher Existenz von HSO_4-Molekeln führt zwanglos zur Erklärung für die Bildung der Caro-Säure. Siehe: Glimmlichtelektrolyse. XI. Z. anorg. allg. Chem. (1938) im Druck.

Teil die polar und apolar bedingten chemischen Vorgänge ab. Ihr Ausmaß ist daher direkt proportional der an genannter Stelle lokalisierten Leistung des elektrischen Stromes zu setzen. Wie immer auch die verschiedensten Reaktionen und ihr Energiebedarf im Glimmfleck sein mögen, die in der Lösung hervorgerufenen meßbaren chemischen Umsätze werden proportional der Stromleistung sein müssen. Hat man z. B. 2 norm. H_2SO_4 als Elektrolyt, so gibt $S = s_1 + s_2 + s_3$, die durch die Leistung des Stromes während der Elektrolysendauer hervorgerufenen chemischen Umsatz in der Lösung an. Da die Energie im Kathoden- und Anodenfall verschieden sind, sind auch die chemischen Umsätze entsprechend verschieden. Es wäre demnach des Verhältnis derselben gleich dem Verhältnis der Leistung in den beiden Elektrodenfällen zu setzen[1]. Auf gleiche Zeit bezogen ist dann

$$\frac{S_{\text{Kathodenfall}}}{S_{\text{Anodenfall}}} = \frac{V_{Kf} \cdot J_1}{V_{Af} \cdot J_2}$$

oder

$$\frac{(\% S)_{Kf}}{(\% S)_{Af}} = \frac{V_{Kf}}{V_{Af}}.$$

Wie ausgeführt (Abhandlung V und VIII) findet man experimentell durchschnittlich $(\% S)_{Kf}/(\% S)_{Af} \approx 4{\cdot}5$ bis 5, während dem $V_{Kf}/V_{Af} = 6{\cdot}5$ beträgt. Der auf der Elektrolytlösung stehende Glimmfleck strahlt Energie nach oben in den Gasraum ab, von unten wird er durch die Elektrolytlösung „gekühlt", so daß die effektive zur Verfügung stehende Energie E_{Kf} im Kathodenfall durch den Ausdruck gegeben sein wird:

$$E_{Kf} = V_{Kf} \cdot J - \pi V_{Kf} \cdot J \cdot f_{Kf},$$

wenn π einen proportionalen Faktor für die Abstrahlung und f_{Kf} die Ausdehnung des Glimmfleckes auf der Elektrolytlösung bedeutet. Es wird daher das Verhältnis:

$$\frac{(\% S)_{Kf}}{(\% S)_{Af}} = \frac{E_{Kf}}{E_{Af}} = \frac{V_{Kf}(1 - \pi f_{Kf})}{V_{Af}(1 - \pi f_{Af})}.$$

Nachdem immer, bei sonst gleichen experimentellen Bedingungen $f_{Kf} > f_{Af}$ ist, sieht man, daß $(1 - \pi f_{Kf})/(1 - \pi f_{Af})$ ein echter Bruch sein wird. Es wären so die experimentell gefundenen Ausbeuteverhältnisse verständlich.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine G.E. mit Wechselstrom beschrieben, bei welcher beide Elektroden in den Gasraum verlegt sind.

---

[1] Der Wechselstrom erfährt bei der Anordnung der G.E. keine Phasenverschiebung.

2. Es wird für die Berechnung der aufgewendeten Coulomb das Oszillogramm der G.E. mit Wechselstrom aufgenommen.

3. G.E. verdünnter Schwefelsäurelösungen geben mit Wechselstrom und Gleichstrom dieselben Reaktionen.

4. Die auf gleiche Coulombzahl bezogene Ausbeute ist bei Gleichstrom etwas größer als bei Wechselstrom, da bei erstem eine polare Oxydation über Hydroperoxyd festzustellen ist; sie macht etwa 40% gemessen an der coulometrisch möglichen Sauerstoffmenge aus.

5. Das polar gebildete Hydroperoxyd scheint für die Bildung der Caro-Säure besonders ausschlaggebend zu sein.

6. Kaliumhydrosulfat und Schwefelsäurelösung werden von Wechselstrom qualitativ und quantitativ fast gleich oxydiert. Vorübergehende Existenz von KSO_4.

7. Lösungen von $KHSO_4$ in verdünnter Schwefelsäurelösung geben entsprechend den Erfahrungen (nach P. 6) besonders hohe Oxydationsausbeuten.

Herr Dr. Ing. Hans Kalisch hat den größten Teil des hier vorgebrachten experimentellen Materials bearbeitet.

Herr Ing. Heinz Milleret war ein Mitbearbeiter und Berater in den mannigfachen Phasen der Arbeit.

Genannten Herren habe ich für ihre treue Hilfe auch hier herzlichst zu danken.

Ich habe wieder Gelegenheit, der Gemeinde Wien, Städtische Elektrizitätswerke, Herrn Direktor Ing. R. Beron für die Unterstützungen tief gefühlten Dank auszusprechen.

Wien, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Hochschule.

Bücherschau.

Eucken-Jakob, Der Chemie-Ingenieur. Ein Handbuch der Physikalischen Arbeitsmethoden in chemischen und verwandten Industriebetrieben. Band III. Chemische Operationen. Zweiter Teil. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1938. 523 S. mit 323 Abb. Brosch. 50.— RM., geb. 52.— RM.

Während die ersten beiden, seit längerer Zeit abgeschlossenen vorliegenden Bände des „Chemie-Ingenieurs" ausschließlich eine Darstellung der für die chemische Industrie wichtigen physikalischen Verfahren bezweckten, war es das Ziel der Herausgeber, in dem im Erscheinen begriffenen III. Band die eigentlich chemischen Teilverfahren zu besprechen. Die neuartigen Fragen, die bei der Übertragung eines Verfahrens aus dem Laboratorium in den Betrieb auftreten, betreffen ja weniger die chemische Reaktion als vielmehr physikalisch-chemische Fragen, wie: Wärmeübergang, Strömungsverhältnisse, Werkstofffragen u. a. In dem vor etwa einem Jahre erschienenen I. Teil dieses Bandes waren die allgemeinen thermodynamischen und reaktionskinetischen Grundlagen technischer Prozesse, letztere (in dem Artikel Damköhler) insbesondere auch unter Berücksichtigung von Diffusion, Strömung und Wärmetransport behandelt worden. Im vorliegenden II. Teil beginnt die Behandlung der eigentlich chemischen Verfahren. In dem I. Kapitel „Technologische Kennzeichnung chemischer Apparaturen" gibt G. Keppeler einen Überblick über die chemischen Apparaturen, der dadurch bemerkenswert ist, daß hier, der ganzen Anlage des Buches entsprechend, nicht einfach eine Aufzählung der für verschiedene Prozesse angewandten Apparaturen gegeben wird; es wird vielmehr eine systematische Ordnung, nicht nach äußerlichen Gesichtspunkten, sondern nach den physikalischen Grundlagen versucht, die die Fragen der Bewegung des Reaktionsgutes, der Umsatzdauer, der Wärmeübertragung in den Vordergrund stellt. Das II. Kapitel über „Werkstoffe für den Bau chemischer Apparaturen" umfaßt Beiträge von E. Rabald (Metallische Werkstoffe), G. Schott (Glas und Quarzgut), E. Wiegel (Kunststoffe) und S. Erk (Physikalische Eigenschaften, Verwendung und Verarbeitung der Kunststoffe sowie Prüfverfahren) und vermittelt sehr viel wertvolle Informationen. Das letzte Kapitel „Gesichtspunkte für den Bau und die praktische Herstellung von metallischen Reaktionsbehältern und entsprechenden Apparaten für die chemische Industrie", behandelt in erster Linie die Gesichtspunkte für den praktischen Bau von Reaktionsgefäßen und Leitungen, insbesondere für Druckapparaturen im Niederdruckgebiet.

Jedem, der mit Werkstofffragen und dem Bau chemisch-technischer Apparaturen zu tun hat, wird der vorliegende Band von Nutzen sein. *W. Jost.*

Probleme der technischen Magnetisierungskurve. (Vorträge gehalten in Göttingen im Oktober 1937 von R. Becker, K. J. Sixtus, W. Döring, M. Kersten, J. L. Snoek, G. Richter, H. Schulze, G. Masing, W. Gerlach, H. Lange.) Herausgegeben von R. Becker. Berlin: Julius Springer 1938. 172 S. mit 102 Abb. Brosch. 16.50 RM.

Ein Ferromagnetikum enthält spontan magnetisierte Elementarbereiche, deren Magnetisierungsrichtungen nicht nur durch magnetische Kräfte, sondern auch

durch Kristallanisotropie und innere Spannungen bestimmt sind. Die Frage, durch welche Vorgänge und nach welchen Gesetzen die im entmagnetisierten Material regellos verteilten Magnetisierungsvektoren der Elementarbereiche in die Richtung eines wachsenden äußeren Magnetfeldes überführt werden, bildet das eigentliche Problem der „technischen Magnetisierungskurve"; sie wird in der ersten Gruppe von Vorträgen experimentell und theoretisch behandelt. — Eine zweite Gruppe ist in ihrer Fragestellung metallkundlich ausgerichtet. Rein magnetische Größen wie Sättigungsmagnetisierung oder Koerzitivkraft, über einen größeren Temperaturbereich gemessen, können erkennen lassen, ob eine Legierung aus einer oder mehreren einheitlichen Phasen besteht oder etwa aus einer Phase von örtlich variabler Zusammensetzung. Auf diese Weise wurden beachtliche Fortschritte in der Aufklärung der Ausscheidungsvorgänge erzielt, die die mechanische und magnetische Härtung bedingen. — Zwei weitere Berichte behandeln neuartige experimentelle Befunde über magnetische und elastische Nachwirkung und ihren inneren Zusammenhang.

Eine Fülle wichtiger in jüngster Zeit gewonnener und zum Teil hier erstmalig veröffentlichter Fortschritte ist in der Vortragssammlung enthalten, deren besonderer Reiz darin liegt, daß so verschiedenartige Disziplinen wie theoretische und experimentelle Physik, Metallkunde und Elektrotechnik sich hier am gleichen Gegenstand aufs Glücklichste begegnen und ergänzen. *E. Vogt.*

Eingegangene Bücher.

Bechert, K. und Gerthsen, Chr.: Atomphysik. I. Allgemeine Grundlagen. 149 Seiten mit 52 Abbildungen. II. Theorie des Atombaus. 174 Seiten mit 23 Abbildungen. Sammlung Göschen Band 1009 und 1123. (Berlin: Walter de Gruyter 1938.) Pro Band geb. 1.62 RM.

Bragg, W. L.: The Structure of Alloys. 7 Seiten. (Oxford: University Press. 1938.) 1 s.

Bredereck, H. und Mittag, R.: Vitamine und Hormone und ihre technische Darstellung. I. Teil. 2. neubearbeitete Auflage. (Chemie und Technik der Gegenwart. Herausgegeben von H. Carlsohn. XV. Band.) (Leipzig: S. Hirzel 1938.)

Gatty, O. und Spooner, E. C. R.: The electrode potential behaviour of corroding metals in aqueous solutions. XI, 504 Seiten. (Oxford: Clarendon Press 1938.) 25 s. net.

Glafey, H., Krüger, D. und Ulrich, G.: Technologie der Wolle. (Technologie der Textilfasern, herausgegeben von R. O. Herzog† und F. Oberlies. VIII. Band, 3. Teil, B.) X, 433 Seiten mit 317 Textabbildungen. (Berlin: Julius Springer 1938.) Geb. 48.— RM.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. (Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1938.)

System-Nr. 25: Caesium mit einem Anhang über Ekacaesium. Lieferung 2. Geh. 29.— RM.

System-Nr. 27: Magnesium. Teil B. Lieferung 3. Geh. 16.— RM.

System-Nr. 39: Seltene Erden. Lieferung 1. Geh. 19.— RM.

KRCZIL, F.: Aktive Tonerde, ihre Herstellung und Verwendung. (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von R. PUMMERER, Neue Folge, Heft 41.) 274 Seiten mit 25 Abbildungen und 29 Tabellen. (Stuttgart: Ferdinand Enke 1938.) Geh. 21.80 RM., für Abonnenten der Sammlung 19.60 RM.

REMY, H.: Lehrbuch der anorganischen Chemie. I. Band. 2. Auflage. XXII, 806 Seiten mit 102 Abbildungen. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1939.) Geh. 24.— RM., geb. 26.— RM.

SCHUMACHER, H. J.: Chemische Gasreaktionen. (Die chemische Reaktion. Herausgegeben von K. F. BONHOEFFER, Band III.) XVIII, 487 Seiten mit 53 Abbildungen und 125 Tabellen im Text. (Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1938.) Geh. 45.— RM., geb. 47.— RM.

TOLMAN, R. C.: The principles of statistical mechanics. XIX, 660 Seiten. (Oxford: Clarendon Press 1938.) 40 s. net.

ULICH, H.: Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie. XV, 315 Seiten mit 79 Abbildungen. (Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1938.) Geb. 12.— RM.

VDI-Forschungsheft 392: Zündverzug und Klopfen im Motor. DIN A 4. 24 Seiten mit 28 Bildern und 3 Zahlentafeln. Geh. 5.— RM., VDI-Mitglieder 4.50 RM.
VDI-Sonderheft: Dieselmaschinen VII. 155 Seiten mit 276 Bildern. Geh. 6.— RM., VDI-Mitglieder 5.40 RM.
(Berlin: VDI-Verlag G. m. b. H. 1938.)

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. IV. Vj. 38. 1200.